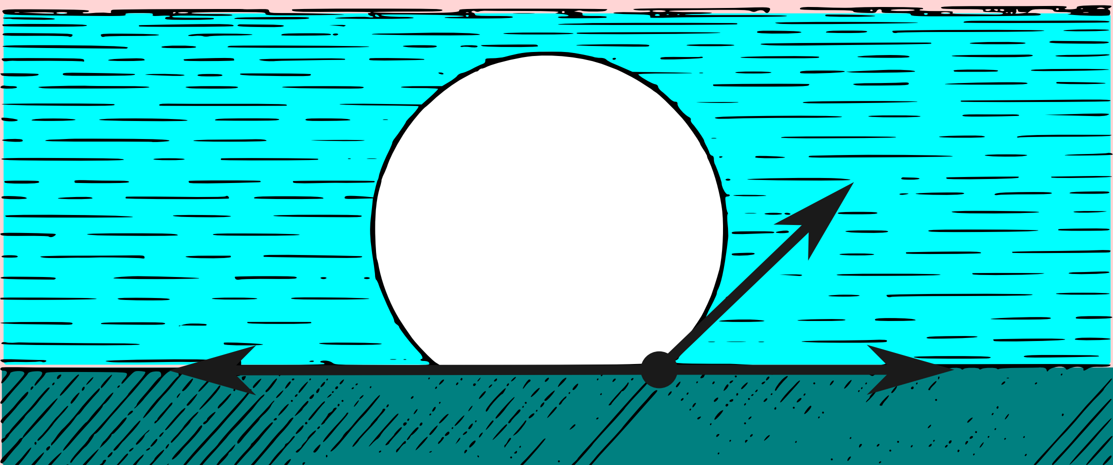
L. Antropov

ÉLECTRO-CHIMIE THÉORIQUE



Éditions Mir Moscou

Л. АНТРОПОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
МОСКВА

L. ANTROPOV

ÉLECTROCHIMIE THÉORIQUE

ÉDITIONS MIR • MOSCOU

Traduit du russe par
A. ANISSIMOV

На французском языке

TABLE DES MATIÈRES

Partie première. Équilibre dans les solutions d'électrolytes

Partie II. Phénomènes de déséquilibre intervenant dans les solutions d'électrolytes

Partie III. Équilibre aux électrodes

Partie IV. Double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte

Partie V. Phénomènes non équilibrés (irréversibles) aux électrodes

Partie VI. Cinétique de quelques phénomènes aux électrodes

Liste des principales notations utilisées

A	Travail maximal, constante dans plusieurs équations
A_r	Energie réelle d'hydratation d'ions
A_{ch}	Energie chimique d'hydratation d'ions
A^-	Anion
a	Activité, diamètre moyen des ions, accélération, constante de l'équation de Tafel
$a_\pm$	Activité moyenne de l'électrolyte
a_e	Activité totale de l'électrolyte
B	Constante de plusieurs équations
B_c	Rendement en courant
b	Constante de l'équation de Tafel ($2,303 \frac{RT}{\alpha F}$)
b^0	$2,303 \frac{RT}{F}$
C	Capacité électrique
C^+	Cation
c	Concentration, capacité calorifique
D	Constante diélectrique
d	Densité
E	Force électromotrice (f.é.m.), tension
E^0	Force électromotrice (f.é.m.) standard
e	Charge élémentaire
$\mathcal{F}$	Energie libre de Helmholtz ou potentiel isochore
F	Constante (ou nombre) de Faraday
f	Coefficient d'activité
$f_\pm$	Coefficient d'activité moyen
G	Energie libre de Gibbs ou potentiel isobare
ΔG_{ch}	Energie chimique d'hydratation (de solvatation)
ΔG_r	Energie réelle d'hydratation (de solvatation)
G^*	Energie d'interaction ions-ions
g	Accélération, potentiel interne, constante de certaines équations
$g_{\alpha\beta}$	Potentiel Galvani entre les phases α et β
g^*	Energie partielle de l'interaction interionique

H	Enthalpie, chaleur d'hydratation
ΔH_{ch}	Chaleur chimique d'hydratation
ΔH_r	Chaleur réelle d'hydratation
h	Hauteur, constante dans l'équation de Lewis-Randall
I	Intensité du courant, énergie (potentiel) d'ionisation, affinité électronique
i	Facteur isotonique, densité de courant
J	Force ionique
j	Densité de courant volumique
K	Constante d'équilibre, constante de dissociation
K_e	Produit ionique de l'eau
K_M	Constante de Madelung
k	Coefficient de frottement, constante de vitesse, constante de certaines équations
k	Constante de Boltzmann
L	Solvant
l	Longueur
l_H	Epaisseur de la double couche de Helmholtz
M	Métal
M^+	Ion métal
M	Masse moléculaire
m	Masse, molalité
N	Nombre total de particules dans un système, fraction molaire
N_A	Nombre d'Avogadro
n	Nombre de particules par unité de volume, ordre de la réaction, valence
n_h	Nombre d'hydratation
P	Pression, produit de solubilité
p	Pression partielle, pression électrolytique de dissolution du métal
$\overline{Q}$	Effet thermochimique (rapporté à 1 mole)
$\overline{Q}_f$	Chaleur de formation
$\overline{Q}_h$	Chaleur d'hydratation
$\overline{Q}_L$	Chaleur de dissolution
$\overline{Q}_s$	Chaleur de solvatation, chaleur de sublimation
q	Effet thermochimique (rapporté à 1 molécule), quantité d'électricité, charge
R	Constante des gaz parfaits, résistance électrique
r	Rayon, distance
S	Corps solide
S	Entropie, énergie de sublimation
T	Température absolue, nombre de transport d'après Washburn
t	Température centigrade, temps, nombre de transport
U	Energie, énergie interne, tension de la cellule électrochimique
U_L	Energie potentielle de l'ion en solution

U_V Energie potentielle de l'ion dans le vide
U_s Energie de solvatation
u Niveau énergétique, énergie d'activation
u_L Vitesse de mouvement du liquide
V Vide, phase gazeuse
V Volume, dilution
v Volume spécifique, vitesse, vitesse absolue des ions
W Travail
w Vitesse de migration des ions
Y Travail fourni pour arracher l'ion du réseau cristallin (rapporté à 1 ion-g)
y Force, travail fourni pour arracher l'ion du réseau cristallin (rapporté à 1 ion)
Z Degré de protection contre la corrosion
z Nombre de charges élémentaires, charge de la particule (de l'ion), nombre d'électrons intervenant dans la réaction
α Degré de dissociation électrolytique, polarisabilité, coefficient de Brönsted, potentiel réel, coefficient de transfert
β Capacité tampon, exposant dans l'isotherme de Freundlich
Γ Concentration superficielle de Gibbs
γ Viscosité, coefficient d'inhibition de la corrosion
Δ Coefficient de diffusion
$\Delta\varepsilon$ Polarisation à l'électrode
$\Delta\varepsilon_R$ Dépolarisation
δ Epaisseur de la couche de diffusion
δ_{Pr} Epaisseur de la couche de Prandtl
δ_r Epaisseur de la zone de réaction
ε Potentiel d'électrode dans l'échelle conventionnelle
ε^0 Potentiel standard d'électrode dans l'échelle conventionnelle
ζ Potentiel électrocinétique ou potentiel zêta
η Surtension
Θ Degré de recouvrement
ϑ Angle, angle de raccordement
$\varkappa$ Conductivité
λ Conductance équivalente (ou molaire), mobilité ionique, chaleur de vaporisation d'une molécule d'eau
μ Potentiel chimique dans un système réel, moment dipolaire
$\overline{\mu}$ Potentiel chimique dans un système parfait
μ^0 Potentiel chimique standard
$\mu_{él.\,ch}$ Potentiel électrochimique
ν Nombre d'ions fournis par la dissociation d'une molécule d'électrolyte, viscosité cinématique, nombre stœchiométrique
ν_s Nombre stœchiométrique de Horiuti
π Pression osmotique
ρ Résistance spécifique, densité de charge volumique

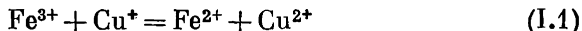
σ	Tension superficielle
τ	Intervalle de temps
τ_r	Temps de relaxation
φ	Potentiel d'électrode rapporté à l'échelle réduite (échelle des points de charge zéro)
χ	Inverse de l'épaisseur de l'atmosphère ionique, potentiel de surface
Ψ	Potentiel rédoxycinétique
ψ	Potentiel électrique, potentiel externe
$\psi_{\alpha\beta}$	Potentiel Volta entre les phases α et β
ψ_d	Potentiel de diffusion
Ω	Aire de section, aire de surface
ω	Vitesse angulaire, travail d'extraction (de sortie)

INTRODUCTION

I.1. Notions sur l'électrochimie

L'électrochimie étudie les lois régissant les transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique. Les réactions chimiques donnent normalement lieu à une absorption ou un dégagement de chaleur — ce qu'on appelle *effet thermique de la réaction* — et non d'énergie électrique. L'électrochimie a pour objet soit les réactions qui s'effectuent à la faveur d'une énergie électrique venant de l'extérieur, soit, au contraire, celles qui constituent une source d'énergie; ces réactions sont dites *réactions électrochimiques*. Il s'ensuit que les réactions électrochimiques ne sont pas identiques aux réactions chimiques au point de vue thermodynamique; aussi l'électrochimie doit-elle être considérée comme une science distincte.

Pour se faire une idée plus nette de l'électrochimie, il est nécessaire d'insister sur les différences entre les phénomènes électrochimiques et les phénomènes chimiques et de répondre à la question de savoir pourquoi dans le premier cas l'effet énergétique de la transformation chimique se manifeste sous forme d'énergie électrique, alors que dans le second cas il se manifeste sous forme de chaleur. Envisageons à cette fin une transformation chimique quelconque, telle que



$$Fe^{3+} + Cu^{+} = Fe^{2+} + Cu^{2+} \qquad (I.1)$$

Si cette réaction revêt l'aspect d'un processus chimique, elle présentera un certain nombre de particularités. La réaction ne s'effectue qu'en cas de collision des entités qui y participent. Par conséquent, la nécessité d'un contact entre les particules réagissantes constitue un premier caractère distinctif du phénomène chimique.

Au moment de la collision, lorsque les particules réagissantes s'approchent l'une de l'autre de très près, on voit apparaître la possibilité d'un transfert d'électrons de l'une des particules à l'autre. Pour que ce transfert ait effectivement lieu, il faut que les particules réagissantes possèdent une énergie suffisante et qu'un rapport convenable s'établisse entre celle-ci et l'énergie d'activation. Cette dernière est fonction de la nature de la réaction chimique; elle est

normalement peu élevée pour les réactions ioniques. Le parcours de l'électron se trouvera alors très court, ce qui constitue un deuxième caractère distinctif du phénomène chimique.

Les collisions peuvent intervenir en tous points de la zone réactionnelle et quelles que soient les orientations respectives des particules réagissantes ; aussi les transferts d'électrons sont-ils susceptibles de se produire dans toutes directions de l'espace (fig. 1). Le caractère chaotique, désordonné des collisions entre les particules réagissantes

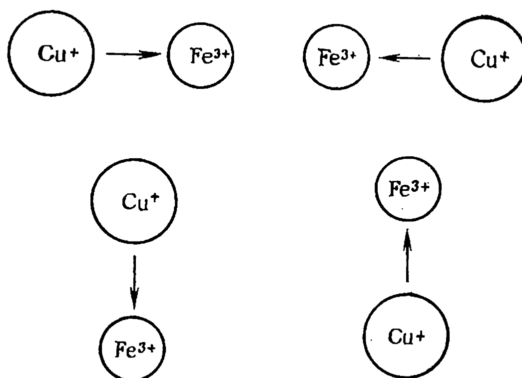
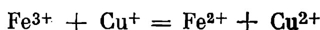


Fig. 1. Schéma des transitions électroniques lors de la réaction chimique ionique



$$Fe^{3+} + Cu^{+} = Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

et l'absence de toute orientation des transferts d'électrons constituent un troisième caractère distinctif de la transformation chimique.

Les particularités décrites sont à l'origine du fait que les effets énergétiques des processus chimiques se manifestent sous forme de chaleur. Pour que les variations de l'énergie correspondant à une transformation chimique se manifestent sous forme d'énergie électrique, c.-à-d. pour qu'il y ait phénomène électrochimique, il est nécessaire de modifier les conditions de son déroulement.

La production ou la consommation d'énergie électrique sont toujours liées à la circulation d'un courant électrique qui est un flux d'électrons effectuant un seul et même parcours. Il est nécessaire de modifier les conditions de déroulement de la réaction chimique d'une façon telle que les transferts d'électrons cessent d'être désordonnés pour devenir unidirectionnels. L'utilisation de l'énergie du courant électrique n'est possible que si le parcours des électrons est suffisamment grand par rapport à la taille des atomes. Il s'ensuit que dans les processus électrochimiques le transfert des électrons d'une entité à une autre doit s'effectuer suivant un trajet suffisamment long. Or, le trajet du transfert d'électrons ne sera pas long si les particu-

les réagissantes sont en contact l'une avec l'autre. Pour cette raison, lors d'un processus électrochimique la séparation spatiale des entités réagissantes est indispensable. Elle ne suffit pourtant pas à elle seule, car elle entraînerait l'arrêt de la réaction chimique et non la transformation de celle-ci en une réaction électrochimique. Pour qu'un phénomène électrochimique se produise, il faut créer des conditions supplémentaires : les électrons doivent être perdus par l'une des entités participant à la réaction (les ions cuivre dans le cas considéré) pour être cédés, suivant un trajet qui est le même pour tous, à une autre entité participant à la réaction (les ions fer en l'occurrence). On peut y parvenir si le contact direct entre les entités participant à la réaction est remplacé par leur contact avec deux morceaux de métal reliés entre eux par une pièce conductrice métallique quelconque. Pour que le flux d'électrons soit continu, il faut aussi assurer la circulation du courant électrique à travers la zone réactionnelle. Cette circulation est généralement assurée tant par les entités participant à la réaction électrochimique (si elles sont présentes à l'état ionisé) que par des composés introduits dans ce but et présentant, dans des conditions données, une haute conductibilité ionique.

En cas de réaction électrochimique le contact direct entre les particules réagissantes se voit remplacer par le contact de l'une des entités participant à cette réaction avec l'électrode. La réaction et les modifications énergétiques qu'elle apporte restent d'ailleurs inchangées (que la voie de la réaction soit chimique ou électrochimique), mais les conditions cinétiques sont sujettes à des variations. En raison des propriétés catalytiques des électrodes, l'énergie d'activation correspondant au mécanisme électrochimique peut être différente de celle que l'on observe lors de la transformation chimique. Les réactions électrochimiques mettent nécessairement en jeu les électrons et souvent aussi les ions. Leur énergie sera fonction du champ électrique engendré à l'interface électrode-électrolyte et partant sera fonction du potentiel d'électrode. Le potentiel d'électrode étant susceptible de varier, l'énergie d'activation elle aussi sera fonction, en cas de mécanisme électrochimique, non seulement de la nature des participants protagonistes et de l'électrode, mais aussi du potentiel de celle-ci.

Il en ressort que la vitesse de la réaction électrochimique dépend elle aussi, non seulement de la température, des activités propres aux entités participant à la réaction et de la matière dont est constitué le catalyseur, c.-à-d. des facteurs qui déterminent la vitesse de la réaction chimique, mais aussi du potentiel d'électrode. Les réactions électrochimiques peuvent être définies comme des réactions chimiques dont la vitesse est fonction du potentiel. C'est pourquoi les réactions électrochimiques diffèrent des réactions chimiques non seulement au point de vue thermodynamique (ce qui se traduit par

les effets énergétiques des processus) mais aussi par leur aspect cinétique * (différence des énergies d'activation).

Les transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique ont lieu exclusivement dans les systèmes électrochimiques, aussi leur étude fait-elle l'objet de l'électrochimie.

Un *système électrochimique* qui est le siège d'une réaction électrochimique est représenté schématiquement par la figure 2. Il comporte les parties constituantes suivantes.

1° Les corps réagissants, ainsi que les corps ionisés ou favorisant l'ionisation, qui assurent la circulation du courant électrique ; cette partie du système est un conducteur ionique d'électricité (un conducteur de seconde espèce ou de seconde classe) et s'appelle *électrolyte*.

2° Deux pièces métalliques contactant avec l'électrolyte et assurant l'échange d'électrons avec les entités participant à la réaction ainsi que la transmission des électrons vers le circuit extérieur (voir plus loin) ou leur réception à partir de celui-ci ; elles se nomment *électrodes*.

3° Un conducteur métallique (un conducteur de première espèce ou de première classe) qui met en communication les électrodes et assure la circulation du courant entre celles-ci ; on l'appelle *circuit extérieur*.

Si l'électrolyte se présente sous la forme d'une solution conductrice constituée d'un ou de plusieurs corps dissous dans l'eau ou dans un autre solvant, on classera les systèmes de ce genre dans l'électrochimie des solutions aqueuses ou non aqueuses ; si la fonction d'électrolyte est remplie par un sel en fusion (ou par un mélange de sels et oxydes fondus), le système se rapportera à l'électrochimie des matières en fusion ou à l'électrochimie des milieux fondus ; si l'espace interélectrode est rempli d'un gaz, il s'agira de l'électrochimie des gaz.

Le système électrochimique peut être en équilibre (fig. 2, *a*) ou en déséquilibre (fig. 2, *b* et *c*). Le système électrochimique engendrant de l'énergie électrique à la faveur des transformations chimiques qui s'y produisent est appelé *source chimique de courant* ou *pile* (*élément*) *galvanique* (v. fig. 2, *b*). Ici, l'électrode envoyant les électrons dans le circuit extérieur est appelée *électrode négative* ou *pôle négatif de la pile*. L'électrode recevant les électrons en provenance du circuit extérieur est appelée *électrode positive* ou *pôle positif de la pile*.

Le système électrochimique qui est le siège de transformations chimiques intervenant à la faveur d'une énergie électrique venant de l'extérieur est appelé *électrolyseur* ou *cellule électrolytique* (v. fig. 2, *c*).

---

* Il convient d'y ajouter que les réactions électrochimiques interviennent à l'interface et impliquent le transfert à travers cette dernière de charges électriques, ce qui se traduit par des phénomènes isolés d'oxydation et de réduction.

L'électrode captant les électrons cédés par les entités participant à la réaction a reçu le nom d'*anode*. L'électrode cédant les électrons aux entités participant à la réaction se nomme *cathode*. La partie d'électrolyte proche de l'anode est appelée *anolyte*; celle qui entoure la cathode est dite *catholyte*.

La perte d'électrons correspondant à la réaction d'oxydation, et leur gain correspondant à la réaction de réduction, il est permis de dire que l'anode est l'électrode qui est le siège de l'oxydation, et la

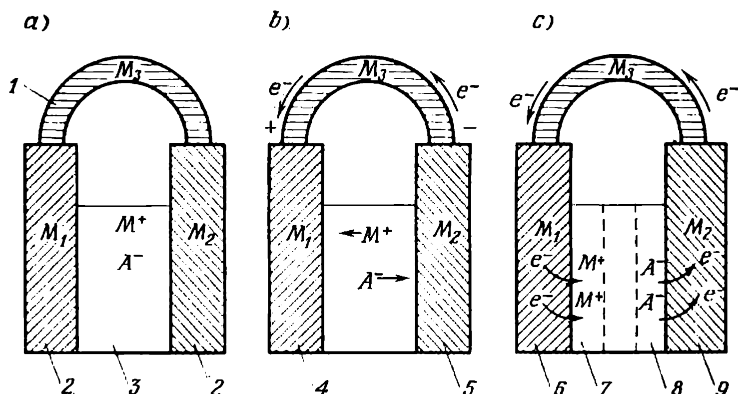


Fig. 2. Représentation schématique du système électrochimique:
a — système électrochimique en équilibre; *b* — source chimique de courant; *c* — cellule électrochimique; *1* — circuit extérieur; *2* — électrodes; *3* — électrolyte; *4* — électrode positive; *5* — électrode négative; *6* — cathode; *7* — catholyte; *8* — anolyte; *9* — anode

cathode est l'électrode qui est le siège de la réduction. Pour cette raison, l'anode est en même temps le pôle négatif, et la cathode, le pôle positif de la source chimique de courant.

Les considérations concernant les différences entre les réactions électrochimiques et les réactions chimiques et la notion d'électrochimie s'inspirent des idées énoncées pour la première fois par Pissarjevski. Il est pourtant possible d'attribuer à la notion de « science électrochimique » un sens plus large. Certains auteurs considèrent comme relevant de l'électrochimie les phénomènes résultant des propriétés électrochimiques des substances colloïdales, ou bien les phénomènes liés aux réactions chimiques déclenchées par la lumière ou par un flux de corpuscules radioactifs et ayant pour effet l'apparition d'une différence de potentiel, ou encore les phénomènes électrochimiques intervenant dans les organismes des animaux et des plantes, etc. A l'heure actuelle, il nous paraît plus juste de parler dans ces cas de l'électrochimie des colloïdes, la photoélectrochimie, la radioélectrochimie, la bioélectrochimie, et ainsi de suite, tout en réservant l'appellation d'électrochimie proprement dite aux cas

concernant les systèmes qui sont le siège de transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique. Cette distinction nous paraît justifiée, chacune des sciences mentionnées ayant ses particularités spécifiques. C'est ainsi que dans les phénomènes bioélectrochimiques la conversion de l'énergie fournie par la transformation biochimique en énergie électrique s'effectue normalement sans que les métaux soient mis en jeu, bien que la séparation spatiale des particules chargées soit obligatoire dans ce cas aussi.

Le schéma donné dans la figure 2 montre qu'un véritable système électrochimique se présente sous la forme d'un circuit constitué de conducteurs de première et de seconde espèce connectés en série. De ce point de vue, une décharge électrique opérée dans les gaz ne saurait être considérée comme un phénomène purement électrochimique, car les gaz dans ces conditions présentent une conductibilité électrono-ionique mixte, si bien que plusieurs lois fondamentales de l'électrochimie ne sont plus valables pour eux.

I.2. Thermodynamique des systèmes électrochimiques

I.2.1. ÉLÉMENTS DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

S'il s'agit des systèmes réversibles, le premier et le deuxième principe de la thermodynamique peuvent être présentés sous la forme de quatre fonctions thermodynamiques caractéristiques, inconvertibles l'une dans l'autre:

$$U = TS - PV, \tag{I.2}$$

$$H = U + PV, \tag{I.3}$$

$$\mathcal{F} = U - TS, \tag{I.4}$$

$$G = H - TS, \tag{I.5}$$

où U = l'énergie interne du système
H = l'enthalpie
$\mathcal{F}$ = l'énergie libre de Helmholtz ou potentiel isochore
G = l'énergie libre de Gibbs ou potentiel isobare
T = la température absolue
S = l'entropie
P = la pression
V = le volume du système.

Sous forme différentielle, l'énergie interne est définie comme une fonction de l'entropie S et du volume V

$$dU = TdS - PdV, \quad U - f(S, V) \tag{I.6}$$

et partant

$$dH = TdS + VdP, \quad H = f(S, P), \tag{I.7}$$

$$d\mathcal{F} = -SdT - PdV, \quad \mathcal{F} = f(T, V), \tag{I.8}$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad G = f(T, P). \tag{I.9}$$

Toute forme d'énergie, comme il découle notamment de (I.6) à (I.9), peut être présentée sous la forme du produit de deux paramètres (ou facteurs), celui d'intensité et celui d'extensité ou de capacité. Le premier d'entre eux désigne le niveau d'énergie, le second en traduit la quantité, la mesure. Lorsqu'un équilibre s'établit entre des systèmes, les paramètres intensifs d'un même type subissent une égalisation, un nivellement, alors que les paramètres extensifs d'un même type s'additionnent. Le niveau des facteurs intensifs nivelés dépendra alors du rapport entre les facteurs extensifs correspondants qu'ont les systèmes initiaux isolés (avant que ne s'établisse l'équilibre entre eux). Supposons, par exemple, que les deux coudes d'un vase en U divisé dans sa partie inférieure par un robinet fermé renferment un même liquide maintenu à une même température. Dans un coude, plus étroit, dans celui de gauche par exemple, le volume de ce liquide est égal à V_g et la hauteur en est h_g ; la pression P_g sera proportionnelle à cette hauteur. Dans l'autre coude (de droite), plus large, ces grandeurs sont égales à V_d, h_d et P_d respectivement; en plus, $P_g > P_d$. Si l'on ouvre le robinet, le niveau du liquide contenu dans les deux coudes du vase s'établira à une même hauteur, et les pressions deviendront équivalentes et égales à une certaine grandeur $P_{éq}$ ($P_d < P_{éq} < P_g$) ; le volume $V_{éq}$ du système sera alors égal à la somme des volumes initiaux: $V_{éq} = V_g + V_d$. Il est évident que le déplacement des niveaux (la variation des pressions) des valeurs primitives aux valeurs définitives, au cours de l'établissement de l'équilibre, sera déterminé par le rapport entre les volumes. On en déduit que s'il s'agit d'un travail (d'une énergie) mécanique modifiant les volumes, la pression P fait office de facteur intensif, et le volume V, de facteur extensif. En procédant de la sorte, on constate que la température T est un paramètre intensif, et l'entropie S, un paramètre extensif de l'énergie calorifique (chaleur). L'énergie interne U en tant que fonction de l'entropie et du volume, facteurs extensifs, est elle-même un paramètre extensif; les énergies internes des systèmes s'additionnent.

Par l'intermédiaire des dérivées des fonctions caractéristiques on est en mesure de traduire les conditions d'un équilibre, de définir les propriétés d'un système, etc. Pour la plupart des phénomènes physico-chimiques et électrochimiques, les fonctions les plus importantes et le plus couramment utilisées sont les potentiels isochore et isobare, étant donné que leur variation est liée à celles de la tempé-

rature, du volume et de la pression, c.-à-d. aux caractéristiques facilement contrôlables et mesurables du système.

Les équations (I.8) et (I.9) peuvent s'écrire

$$d\mathscr{F}=\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial V}\right)_T dV \qquad (I.10)$$

et

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \qquad (I.11)$$

respectivement.

La confrontation de (I.8) et (I.10) fait ressortir que

$$\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_V=-S, \qquad (I.12)$$

d'une façon analogue, il découle de (I.9) et (I.11) que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=-S, \qquad (I.13)$$

c.-à-d. que la variation d'énergie libre avec la température à constance de volume ou de pression donne l'entropie du système, prise avec le signe contraire.

La dérivée

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T=V \qquad (I.14)$$

caractérise le volume du système; en procédant de la sorte, il est possible d'en définir les autres paramètres.

Si l'on substitue dans les équations (I.4) et (I.5) les valeurs de S tirées de (I.12) et (I.13), on aura

$$\mathscr{F}=U+T\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_V \qquad (I.15)$$

et

$$G=H+T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (I.16)$$

ou bien, dans le cas où l'énergie libre varie lors du passage d'un état à un autre,

$$\Delta\mathscr{F}=\Delta U+T\left(\frac{\partial \Delta\mathscr{F}}{\partial T}\right)_V \qquad (I.17)$$

et

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P. \qquad (I.18)$$

Etant donné que

$$\Delta U=-\overline{Q}_V \qquad (I.19)$$

et que

$$\Delta H=-\overline{Q}_P, \qquad (I.20)$$

où $\overline{Q}_V$ et $\overline{Q}_P$ sont les effets thermiques isochore et isobare thermochimiques, on a

$$\Delta\mathscr{F} = -\overline{Q}_V + T\left(\frac{\partial\Delta\mathscr{F}}{\partial T}\right)_V \tag{I.21}$$

et

$$\Delta G = -\overline{Q}_P + T\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_P. \tag{I.22}$$

Les équations (I.21) et (I.22) sont connues sous le nom d'*équations de Gibbs-Helmholtz*; cette appellation désigne aussi souvent les équations (I.15), (I.16), (I.17) et (I.18). Les équations de Gibbs-Helmholtz mettent la variation de l'énergie libre du système en rapport avec la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par ce système. Au lieu de (I.17) et (I.18), compte tenu de (I.12) et de (I.13), on peut écrire

$$\Delta U = \Delta\mathscr{F} + T\Delta S, \tag{I.23}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \tag{I.24}$$

Le premier terme de l'addition dans le second membre des équations (I.23) et (I.24) traduit les énergies libres correspondantes, le second, l'énergie liée, c.-à-d. cette fraction de l'énergie interne ou de l'enthalpie qui ne se transforme pas en énergie libre. Le produit $T\Delta S$ représente ce qu'on appelle *chaleur de Peltier* Q_P

$$\overline{Q}_P = \Delta H - \Delta G \tag{I.25}$$

ou, en l'exprimant à l'aide du système d'unités thermochimique

$$\overline{Q}_P = \Delta G - \Delta H. \tag{I.26}$$

Si un système peut être le siège de réactions chimiques, on devra, outre l'énergie thermique et l'énergie mécanovolumique, tenir compte de l'apport à l'énergie interne, fourni par l'énergie chimique. Tout comme les autres formes d'énergie, elle s'écrit sous la forme du produit résultant de la multiplication du facteur intensif μ_j^i par le facteur extensif n_j^i. La grandeur μ_j^i est appelée *potentiel chimique* et rapportée généralement à une mole (ou bien à une molécule, ou encore à une unité de masse) d'un corps i donné qui se trouve dans une phase j donnée. Le facteur de capacité représente le nombre de moles (de molécules, d'unités de masse) du constituant i dans la phase j du système. Si le système est le siège d'une transformation chimique, on devra compléter l'équation (I.2) en y faisant entrer un terme d'addition représentant l'énergie chimique (pour simplifier, on envisage un système monophasé)

$$U = TS - PV + \Sigma\mu_i n_i \tag{I.27}$$

tout en faisant l'addition pour tous les constituants du système. Sous forme différentielle, l'équation (I.25) doit prendre l'aspect

$$dU = TdS - PdV + \Sigma \mu_i dn_i, \tag{I.28}$$

car l'énergie interne est un paramètre extensif du système et ne doit dépendre que des facteurs extensifs. En même temps, la différentielle totale U est égale à

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \Sigma \mu_i \, dn_i + \Sigma n_i d\mu_i. \tag{I.29}$$

La confrontation de (I.28) et (I.29) montre que l'égalité

$$SdT - VdP + \Sigma n_i d\mu_i = 0 \tag{I.30}$$

ou, pour T = const et P = const,

$$\left(\sum n_i \, d\mu_i\right)_{T,\,P} = 0 \tag{I.31}$$

doit être respectée. L'équation (I.29) est appelée *équation fondamentale de Gibbs*, alors que les relations (I.30) et (I.31) sont des formes différentes de l'*équation de Gibbs-Duhem*. Il ressort de (I.31) qu'en cas d'un système binaire on a

$$\sum N_i \, d\mu_i = N_1 \, d\mu_1 + N_2 \, d\mu_2 = 0 \tag{I.32}$$

ou

$$N_1 \left(\frac{d\mu_1}{dN_1}\right)_{T,\,P} + N_2 \left(\frac{d\mu_2}{dN_1}\right) = 0,$$

N_i étant la fraction molaire du constituant i. Etant donné que

$$N_1 + N_2 = 1 \text{ et } dN_1 = -dN_2,$$

or a

$$N_1 \left(\frac{d\mu_1}{dN_1}\right)_{T,\,P} = N_2 \left(\frac{d\mu_2}{dN_2}\right)_{T;\,P}. \tag{I.33}$$

Pour le potentiel isobare d'un système qui est le siège d'une réaction chimique, on peut écrire, par analogie avec (I.28) et compte tenu de la relation (I.30),

$$dG = SdT - VdP + \sum \mu_i \, dn_i, \tag{I.34}$$

ce qui est une généralisation de l'équation (I.9).

Pour T et P constantes, on a

$$dG_{T,\,P} = \sum \mu_i \, dn_i \tag{I.35}$$

ou

$$G_{T,\,P} = \sum \mu_i n_i, \tag{I.36}$$

c.-à-d. que l'énergie libre de Gibbs, à température et à pression constantes, n'est autre que le produit du nombre de moles par des potentiels chimiques correspondants. Pour un système à un seul constitu-

ant, le potentiel chimique sera ainsi égal à l'énergie libre molaire de Gibbs :

$$\mu = \frac{G_{T,P}}{n}. \qquad (I.37)$$

Le potentiel isobare qui ne dépend que d'un facteur extensif qu'on détermine facilement par voie expérimentale, à savoir du nombre de moles (nombre de molécules, quantité de masse), trouve les applications les plus étendues lors des calculs, y compris les calculs électrochimiques.

L'équation (I.6) correspond au cas particulier où le système fournit une seule forme de travail, à savoir un travail mécanovolumique PdV. En général, le travail peut être quelconque, c.-à-d. qu'au lieu de (I.6) il faut écrire

$$dU = TdS - dW, \qquad (I.38)$$

dW pouvant représenter la somme de différents travaux élémentaires, dont le travail mécanovolumique. Si l'on isole le travail mécanovolumique PdV à partir de dW, il restera un travail dW', différent du travail mécanovolumique, soit

$$dU = TdS - PdV - dW', \qquad (I.39)$$

où

$$dW' = dW - PdV.$$

La grandeur dW' peut être introduite dans les équations traduisant les autres fonctions caractéristiques :

$$dH = TdS + VdP - dW', \qquad (I.40)$$

$$d\mathcal{F} = -SdT - PdV - dW', \qquad (I.41)$$

$$dG = -SdT + VdP - dW'. \qquad (I.42)$$

Il découle de (I.39) et (I.40) qu'un travail du système, différent du travail mécanovolumique, traduit la variation d'une fonction caractéristique, les paramètres correspondants restant invariés. Ainsi, à T et V constants, il est égal au décroissement du potentiel isochore

$$-d\mathcal{F}_{T,V} = dW' \qquad (I.43)$$

ou

$$-\Delta\mathcal{F}_{T,V} = W', \qquad (I.44)$$

et à T et P constantes, au décroissement du potentiel isobare

$$-dG_{T,P} = dW' \qquad (I.45)$$

ou

$$-\Delta G_{T,P} = W'. \qquad (I.46)$$

I.2.2. THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES RÉVERSIBLES

Par définition, les systèmes électrochimiques sont le siège de transformations réciproques de l'énergie libre fournie par les réactions chimiques et de l'énergie électrique. Posons que dans un système électrochimique s'effectue d'une façon réversible et isotherme la transformation chimique



$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots = \nu_L L + \nu_M M + \ldots, \qquad (I.47)$$

où ν_A, ν_B, ν_L et ν_M sont les coefficients stœchiométriques des particules réagissantes correspondantes. La variation de l'énergie libre au cours de la réaction sera caractérisée, à constance de volume, par la grandeur $-\Delta\mathcal{F}_{T,\,V}$, et à constance de pression, par la grandeur $-\Delta G_{T,\,P}$, alors que les effets thermochimiques seront égaux à $\bar{Q}_V$ et $\bar{Q}_P$ respectivement. La variation de l'énergie libre de la réaction (I.47), puisqu'elle se déroule par une voie électrochimique, doit être égale au travail électrique $W_{\text{él}}$ fourni par le système (I.47) dans les conditions réversibles

$$-\Delta\mathcal{F}_{T,V} = W_{\text{él}} \qquad (I.48)$$

et

$$-\Delta G_{T,P} = W_{\text{él}}. \qquad (I.49)$$

Si la réaction (I.47) se déroule de façon réversible et que chaque réalisation de celle-ci implique le transfert de zF d'électricité (la constante de Faraday $F = 965\,000$ C, compte tenu d'ailleurs que $F = N_A e$ où N_A est le nombre d'Avogadro et e, la charge élémentaire; $e = 4{,}863 \cdot 10^{-10}$ u.é.s.), et que la tension aux bornes du système électrochimique en équilibre ou la *force électromotrice* (f.é.m.) de celui-ci constitue une certaine grandeur E, le travail (énergie) électrique $W_{\text{él}}$ sera égal au produit du facteur extensif zF par le facteur intensif E, soit

$$W_{\text{él}} = zFE \qquad (I.50)$$

ou bien, sous forme différentielle,

$$dW_{\text{él}} = zF\,dE. \qquad (I.51)$$

Il ressort de (I.48), (I.49) et (I.50) que

$$-\Delta\mathcal{F} = zFE_V, \qquad (I.52)$$

$$-\Delta G = zFE_P, \qquad (I.53)$$

c.-à-d. qu'en connaissant la valeur de la variation de l'énergie libre, on peut calculer celle de la f.é.m. et, inversement, en connaissant la f.é.m., on est en mesure de déterminer la variation correspondante de l'énergie libre.

Selon (I.35) et (I.36),

$$\Delta G_{T,\,P} = \sum \mu_i \Delta n_i, \tag{I.54}$$

ce qui donne, en combinaison avec (I.53),

$$zFE_P = \sum \mu_i \Delta n_i = \sum \mu_i \nu_i, \tag{I.55}$$

car, pour la réaction (I.47), $\Delta n_i = \nu_i$ *.

Les équations (I.53) et (I.55) traduisent la relation existant entre l'énergie électrique engendrée (ou absorbée) par le système électrochimique et la variation de l'énergie libre caractérisant la transformation chimique qui intervient dans ce système.

L'extension des équations de Gibbs-Helmholtz aux systèmes électrochimiques permet de trouver la relation entre l'énergie électrique zFE et l'effet thermique de la réaction génératrice de courant. La substitution, dans les équations (I.21) et (I.22), aux grandeurs $\Delta\mathcal{F}$ et ΔG des énergies électrochimiques équivalentes à celles-ci et tirées de (I.52) et (I.53) donne

$$zFE_V = \bar{Q}_V + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{I.56}$$

et

$$zFE_P = \bar{Q}_P + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P. \tag{I.57}$$

Les équations (I.56) et (I.57) font ressortir que la relation entre l'énergie électrique engendrée ou absorbée de façon réversible dans un système électrochimique et l'effet thermique de la réaction qui intervient dans ce système dépend du signe et de la valeur du coefficient thermique de la f.é.m. dE/dT.

Si $\frac{dE}{dT} > 0$, on a $zFE > \bar{Q}$ ($\Delta G > \Delta H$), et le système transformera en énergie électrique, non seulement la quantité de chaleur correspondant à l'effet thermique de la réaction, mais aussi une chaleur supplémentaire, celle de Peltier, égale à $zFT\,\frac{dE}{dT} = Q_P$ et empruntée au milieu ambiant (cf. élément 5 dans le *Tableau 1*). Si le travail du système est adiabatique, c.-à-d. s'il est fourni dans les conditions d'une isolation calorifuge, lorsque l'échange de chaleur avec l'espace environnant est rendu impossible, la température du système baisse.

Le refroidissement du système sera particulièrement sensible dans le cas où, pour $dE/dT > 0$, $\bar{Q} < 0$, c.-à-d. lorsque le système est le siège d'une réaction endothermique (cf. éléments 2 et 3 dans le *Tableau 1*). Si $dE/dT < 0$, on a $zFE < \bar{Q}$ ($\Delta G < \Delta H$), et une partie

* On peut obtenir des équations analogues (pour T et V constants) en mettant en jeu l'énergie libre de Helmholtz.

Tableau 1

nos des éléments	Elément	t°, C	E, V	Q_p, kcal·mole-1	$\frac{\Delta E}{\Delta T}\cdot 10^4$, V·degré-1	ΔG, kcal·mole-1
1	$Zn \mid ZnSO_4$ (sat) $\parallel CuSO_4$ (sat) $\mid Cu$	15	1,0934	55,189	−4,29	−50,440
2	Hg, $Hg_2O \mid 0,01\ N\ KOH \parallel 0,01\ N\ KCl \mid Hg_2Cl_2$, Hg	18,5	0,1636	−3,710	8,37	−3,770
3	Ag, $AgCl \mid HCl \mid Hg_2Cl_2$, Hg	25,0	0,465	−1,270	3,39	−1,050
4	$Zn \mid 100\ H_2O \mid ZnCl_2 \mid AgCl$, Ag	0,0	1,015	51,880	−4,02	−46,820
5	$Pb \mid Pb\ (CH_3COO)_2 \parallel Cu\ (CH_3COO)_2 \mid Cu$	15	0,4764	16,520	4,10	−21,960

de la chaleur produite au cours de la réaction sera dissipée sous la forme de la chaleur de Peltier (cf. éléments 1 et 4 dans le *Tableau 1*). Si le système fonctionne au régime adiabatique, il subira un réchauffement. Si, enfin, $dE/dT = 0$, on a $\Delta G = \Delta H$, et la quantité d'énergie électrique produite de façon réversible par le système sera équivalente à l'effet thermique de la réaction chimique

$$zFE = \overline{Q}. \tag{I.58}$$

La relation (I.58) est connue sous le nom de *principe* ou *règle de Thomson.* Le principe de Thomson fut formulé avant l'élaboration des concepts thermodynamiques pour les systèmes électrochimiques et servit de base pour les calculs de la f.é.m. d'après les valeurs des effets thermiques (ou, inversement, pour les calculs des chaleurs des réactions à partir des valeurs connues des f.é.m.). La règle de Thomson est, toutefois, assez approximative et ne se justifie, comme il ressort des équations (I.56) et (I.57), qu'en cas de $dE/dT = 0$ ou pour $T = 0$ °K.

S'il s'agit du calcul d'une f.é.m. compte tenu de l'équivalent thermique de l'énergie électrique et de la constante de Faraday, on peut récrire les équations (I.56) et (I.57) comme suit

$$E_V = \frac{\overline{Q}_V}{23,063z} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_V \tag{I.59}$$

et

$$E_P = \frac{\overline{Q}_P}{23,063z} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_P. \tag{I.60}$$

Quand on met en œuvre les équations (I.59) et (I.60), on ne doit pas perdre de vue qu'elles ne sont valables que pour les systèmes électrochimiques réversibles. Pour cette raison, quand on étudie la

relation entre la f.é.m. et la température, il est nécessaire d'éviter l'emploi de systèmes électrochimiques à gradients liquides, car les potentiels de diffusion qui y surviennent ne sont pas en équilibre. Une légère imprécision dans la détermination de la f.é.m., due à l'intervention d'un potentiel de diffusion, entraîne des erreurs considérables lors des calculs, étant donné qu'à $z = 1$ une erreur de 1 mV équivaut à 23 cal. Une erreur de $1 \cdot 10^{-6}$ V/degré commise pendant la détermination du coefficient thermique équivaut, pour 25 °C et $z = 1$, à environ 7 cal.

I.2.3. SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES IRRÉVERSIBLES

Si un système électrochimique est parcouru par un courant électrique I mesurable, il cesse d'être thermodynamiquement réversible pour devenir, suivant le sens de courant, soit une pile galvanique (p), soit une cellule électrolytique (c). Le travail utile W' produit par le système dans les conditions irréversibles est toujours inférieur à celui fourni à l'état d'équilibre. L'énergie électrique engendrée par une pile galvanique à la faveur de la réaction chimique qui intervient dans la pile sera, de ce fait, en cas de prise de courant, inférieure à celle correspondant à l'état d'équilibre (c.-à-d. pour $I = 0$):

$$(zFE_I)_\mathrm{p} < zFE, \tag{I.61}$$

où E_{I_p} = la tension aux bornes de la pile galvanique pour une intensité du courant I

E = sa f.é.m. pour $I = 0$.

De la même manière, l'énergie chimique engendrée par le système électrochimique, alimenté par une même quantité d'énergie électrique, sera moindre dans les conditions irréversibles ($I \neq 0$) qu'à l'état d'équilibre ($I = 0$). En d'autres termes, la réalisation d'une même transformation chimique nécessite plus d'énergie électrique dans les systèmes irréversibles que dans les systèmes réversibles, soit

$$(zFE_I)_\mathrm{c} > zFE, \tag{I.62}$$

où E_{I_c} = la tension aux bornes de la cellule électrolytique pour une intensité du courant I.

La valeur de la tension E_I ne correspond pas, à la différence de la f.é.m. d'un système électrochimique réversible, à la variation de l'énergie libre au cours de la transformation chimique, et elle ne peut être évaluée au moyen de calculs thermodynamiques. La tension E_I est généralement déterminée par voie expérimentale.

En régime irréversible, une partie de l'énergie utile se perd et devient de la chaleur. Cette chaleur à laquelle se mesure l'irréversibilité d'un phénomène électrochimique se nomme *chaleur de Lenz-Joule* $\bar{Q}_\mathrm{LJ}$. La chaleur de Lenz-Joule, résultat de l'irréversibilité

thermodynamique de systèmes électrochimiques, doit être distinguée de la chaleur de Peltier $\overline{Q}_P$ qui peut aussi se dégager (ou être absorbée) dans un système électrochimique en équilibre. Si la chaleur de Peltier est nulle, ce qui se produit dans les cas où $\Delta G = \Delta H$, la chaleur de Lenz-Joule peut être calculée d'après les équations

$$\overline{Q} = zF\,(E - E_{I_p}) \tag{I.63}$$

et

$$\overline{Q} = -zF\,(E - E_{I_c}). \tag{I.64}$$

Toutefois, on constate le plus souvent que $\Delta G \neq \Delta H$ et $\overline{Q}_P \neq 0$, aussi convient-il, en général, de modifier les équations (I.63) et (I.64) en prenant en considération l'effet Peltier. C'est ainsi que la chaleur dégagée ou absorbée par la cellule électrolytique peut être évaluée d'après l'équation

$$\overline{Q}_c = zF\left[E_{I_c} - \left(E + \frac{\overline{Q}_P}{zF}\right)\right]. \tag{I.65}$$

Pour $\overline{Q}_P = 0$, (I.65) devient (I.64); si $E_{I_c} > E + \frac{\overline{Q}_P}{zF}$, il y a dégagement d'une chaleur de Lenz-Joule; si $E_{I_c} = E + \frac{\overline{Q}_P}{zF}$, la cellule ne dégage et n'absorbe aucune chaleur, alors que pour $E_{I_c} = E$, il découle de (I.65) que $\overline{Q}_c = -\overline{Q}_P$, c.-à.-d. que l'effet thermique sera représenté uniquement par la chaleur de Peltier. Des relations analogues sont aussi valables pour les piles galvaniques.

PARTIE PREMIÈRE

ÉQUILIBRE DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE DE LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE

1.1. Principes fondamentaux de la théorie de la dissociation électrolytique

La première théorie quantitative des solutions d'électrolytes, c.-à-d. de celles des corps capables de conduire un courant électrique, fut énoncée par Arrhenius en 1883-1887. Ostwald, Walden, Pissarjevski contribuèrent, parmi d'autres, au développement ultérieur de cette théorie. Elle est fondée sur trois postulats.

1° Certaines substances dites *électrolytes*, dissoutes dans des solvants appropriés, notamment dans l'eau (à laquelle justement se rapportait initialement la théorie d'Arrhenius), peuvent se dissocier en particules portant des signes contraires qu'on appelle *ions*. La désintégration des électrolytes en ions par dissolution est dite *dissociation électrolytique*, de sorte que la théorie d'Arrhenius a reçu le nom de *théorie de la dissociation électrolytique*.

Ce postulat fondamental fut suggéré par de nombreux chercheurs bien avant l'avènement de la théorie d'Arrhenius. Ainsi, Grotthuss * écrivit dès 1818 : « ... la désintégration des molécules en particules élémentaires, notamment des molécules d'eau ainsi que des molécules de chlorure de sodium dissoutes dans l'eau, intervient avant que le courant électrique produise son effet. Au sein du liquide... un galvanisme doit s'exercer en permanence grâce à la présence de particules élémentaires disparates ». Il considérait la dissolution du sel comme « sa faculté de se dissocier en particules élémentaires électriquement opposées dont il est constitué ».

* Parmi les prédécesseurs d'Arrhenius il faut signaler, outre Grotthuss, Kaïander, disciple de Mendéléev. Au cours de ses recherches sur l'influence des acides et de certains sels sur la vitesse de dissolution du magnésium, il arrive à la conclusion (1881) que dans la solution existent des particules ordinaires et des « particules disjointes » et que la proportion de ces dernières, pour une concentration totale donnée de l'acide, est fonction de sa nature.

Le nombre ν d'ions résultant de la dissociation d'une molécule d'électrolyte, de même que la valeur et le signe de la charge z portée par ces ions dépendent de la nature de l'électrolyte. On distingue les types d'électrolytes suivants.

a. *Electrolytes binaires*, se dissociant en deux ions. Si les deux ions portent chacun une seule charge, comme c'est le cas de la dissociation du chlorure de sodium NaCl, l'électrolyte est appelé *mono-monovalent* et symbolisé par 1-1 ; si les ions portent deux charges, comme c'est le cas du sulfate de zinc $ZnSO_4$, ce sera un électrolyte *di-divalent* (électrolyte 2-2), et ainsi de suite. Les électrolytes binaires sont des électrolytes symétriques.

b. *Electrolytes ternaires*, fournissant par dissociation trois ions. On classe parmi eux les électrolytes *mono-divalents* tels que Na_2SO_4 et les électrolytes *di-monovalents* tels que $CaCl_2$. Ils sont désignés comme électrolytes 1-2 et 2-1 respectivement.

c. *Electrolytes quaternaires*, se dissociant en quatre ions. Ils comprennent les électrolytes *mono-trivalents* (électrolytes 1-3 tels que K_3PO_4) et *tri-monovalents* [électrolytes 3-1 tels que $Al(NO_3)_3$]. Les électrolytes ternaires et quaternaires sont asymétriques.

2° La dissociation des électrolytes en ions, résultant de leur dissolution, n'est pas totale. La part des molécules qui, à l'état d'équilibre, se trouvent désintégrées en ions traduit le *degré de dissociation électrolytique*, elle est symbolisée par α. Le degré de dissociation électrolytique est égal au rapport du nombre n de molécules dissociées en ions au nombre total N de molécules dissoutes (dont n molécules ionisées et n_a molécules non ionisées) :

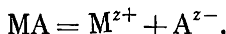
$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n+n_a}.$$

Le degré de dissociation électrolytique d'une substance dissoute dans un solvant donné dépend (à une température et une pression constantes) de la nature de cette substance et de sa concentration. Si un corps solubilisé ne se dissocie point ($n = 0$, $n_a = N$, $\alpha = 0$), il ne sera pas un électrolyte. Si α est voisin de l'unité, on aura $n \simeq N$, et le composé sera un électrolyte fort. Pour nombre de composés chimiques $0 < \alpha \ll 1$ et partant $n \ll N$, ils se rapportent aux électrolytes faibles.

La théorie de la dissociation électrolytique met en rapport les changements qualitatifs observés dans les solutions d'électrolytes en cas d'augmentation ou de décroissement de la concentration, avec la variation du degré de dissociation électrolytique. Dans cette théorie ce dernier est considéré comme une des caractéristiques quantitatives essentielles de la solution d'électrolyte.

La *constante de dissociation* K de l'électrolyte constitue une autre caractéristique quantitative. La relation entre la constante de dissociation K et le degré de dissociation α peut être mise en évidence

par l'exemple d'un électrolyte binaire MA dissociable selon la réaction



$$MA = M^{z+} + A^{z-}.$$

Posons la concentration totale de l'électrolyte égale à c, celle des molécules non dissociées, à c_a, celle des cations, à c_+, celle des anions, à c_-. On a alors

$$K = \frac{c_+ c_-}{c_a}. \qquad (1.1)$$

Si le degré de dissociation, à une concentration totale donnée c, est égal à α_c, on aura $c_+ = c_- = \alpha_c c$ et $c_a = (1 - \alpha_c)c$, et partant

$$K = \frac{\alpha_c^2 c}{1 - \alpha_c} \qquad (1.2)$$

ou bien, si l'on met en œuvre, au lieu de la concentration c, la grandeur inverse qu'est le degré de dilution V, on obtiendra

$$K = \frac{\alpha_V^2}{(1 - \alpha_V) V}. \qquad (1.3)$$

Les équations (1.2) et (1.3) ont été déduites par Ostwald ; elles expriment l'essence même de la loi de dilution qu'on lui doit.

A la différence du degré de dissociation, la constante de dissociation ne doit pas dépendre de la concentration ; elle dépend en premier lieu de la nature de l'électrolyte. Pour $\alpha_c \ll 1$, le degré de dissociation α_c et la constante de dissociation K sont liés par la relation

$$\alpha_c = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{KV}. \qquad (1.4)$$

3° Les forces d'interaction interionique sont inexistantes et les solutions d'électrolytes se comportent à la manière des systèmes constitués de gaz parfaits. Ceci, bien que n'ayant pas été énoncé de façon explicite par les auteurs de la théorie de la dissociation électrolytique, est à la base de toutes les relations quantitatives ayant trait à cette théorie.

A l'aide de ces trois postulats, la théorie de la dissociation électrolytique a permis d'expliquer de nombreuses propriétés des solutions, d'en donner les caractéristiques quantitatives et d'interpréter bien des données expérimentales et des règles qui en découlent.

1.2. Applications de la théorie de la dissociation électrolytique

En s'inspirant des notions liées à la dissociation électrolytique, on a élaboré la théorie de la conductibilité électrique et celle de la diffusion dans les solutions d'électrolytes, la théorie osmotique de l'apparition de la f.é.m., pour ne citer que ces quelques exemples.

1.2.1. PROPRIÉTÉS OSMOTIQUES DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

Bien avant l'avènement de la théorie de la dissociation électrolytique, on savait que les solutions d'électrolytes montrent une certaine anomalie en ce qui concerne les valeurs de la pression osmotique et de la tension de vapeur au-dessus de la solution, la variation des températures d'ébullition et de congélation avec la modification de la composition, etc. Dans tous ces cas, les effets observés sont différents de ceux que l'on pourrait escompter pour une concentration moléculaire donnée du soluté et ils correspondent à des concentrations plus hautes de celui-ci. En vue de mettre la théorie en accord avec l'expérience, Van't Hoff proposa de multiplier la valeur de la concentration par un certain facteur empirique i ($i > 1$). Compte tenu de ce facteur, l'équation traduisant la pression osmotique qui s'exerce dans les solutions d'électrolytes se mettra sous la forme

$$\pi = iRTc, \tag{1.5}$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits.

Le sens physique de ce multiplicateur empirique dit *facteur isotonique* restait obscur jusqu'à l'avènement de la théorie de la dissociation électrolytique. Selon la théorie d'Arrhenius, le facteur isotonique est le résultat logique de la dissociation électrolytique qui fait augmenter le nombre total de particules du soluté. De ce fait, le facteur isotonique doit être fonction du degré de dissociation électrolytique.

En effet, supposons qu'une molécule d'électrolyte fournisse par dissociation ν ions ; le nombre total de particules, exprimable par le produit ic (où c est la concentration moléculaire de l'électrolyte), sera alors, pour un degré de dissociation α, égal à

$$ic = (1 - \alpha_c)\, c + \nu\alpha_c c, \tag{1.6}$$

d'où l'on tire

$$i = 1 - \alpha_c + \nu\alpha_c = 1 + \alpha_c\,(\nu - 1). \tag{1.7}$$

L'équation (1.7) met le facteur isotonique en rapport avec le degré de dissociation. Pour un électrolyte binaire fort, $\alpha_c = 1$ et $\nu = 2$, d'où il s'ensuit que $i = 2$ et, en conséquence, que la concentration vraie des particules sera deux fois supérieure à la concentration moléculaire du soluté.

1.2.2. EFFETS THERMOCHIMIQUES INTERVENANT DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

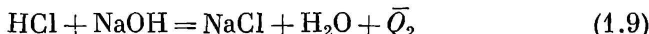
Hess trouva (1842) que les effets thermiques des réactions chimiques intervenant dans les solutions d'électrolytes présentaient eux aussi certaines anomalies. C'est ainsi que les chaleurs de neutralisation des acides forts par les bases fortes sont

constantes et ne dépendent pas (ou pratiquement pas) de la nature de l'acide et de la base, malgré le fait que les réactions conduisent à des sels tout à fait différents. Par exemple, la neutralisation d'une solution d'acide nitrique par une solution de potasse caustique



$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O + \overline{Q}_1 \quad (1.8)$$

donne une solution de nitrate de potassium, alors que la neutralisation d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude caustique



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O + \overline{Q}_2 \quad (1.9)$$

fournit une solution de chlorure de sodium. Néanmoins, la mesure des chaleurs de formation des deux sels témoigne qu'elles sont pratiquement identiques, c.-à-d. que $\overline{Q}_1 = \overline{Q}_2$.

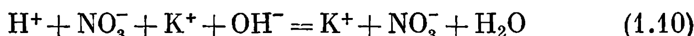
Le mélange de solutions de sels ne donne lieu à aucun effet thermique notable, bien que les réactions de double décomposition qui en résultent conduisent en l'occurrence à des composés nouveaux, comme c'est le cas de la réaction entre le chlorure de potassium et le sulfate de sodium



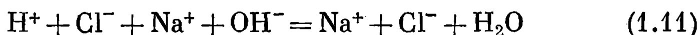
$$2KCl + Na_2SO_4 = K_2SO_4 + 2NaCl + \overline{Q}$$

Pour cette réaction comme pour bien des réactions analogues, les valeurs des effets thermiques diffèrent peu de zéro.

Selon la théorie de la dissociation électrolytique, les phénomènes thermochimiques de ce genre observés pendant les expériences peuvent être attribués au fait que dans l'eau comme dans plusieurs autres solvants les sels, les acides forts et les bases fortes se trouvent quasi totalement dissociés, c.-à-d. que pour eux $\alpha_c = 1$. Dans ces conditions, la réaction de neutralisation se ramène à celle de la formation de l'eau à partir des ions H^+ et OH^-, le cation de la base et l'anion de l'acide restant inchangés et demeurant dans la solution sous forme d'ions libres. En effet, si l'on récrit les réactions de neutralisation envisagées ci-dessus sous la forme ionique



$$H^+ + NO_3^- + K^+ + OH^- = K^+ + NO_3^- + H_2O \quad (1.10)$$



$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O \quad (1.11)$$

et que l'on supprime les particules ne subissant aucune transformation, on constatera que dans les deux cas le processus qui a effectivement lieu est la réaction entre les ions hydrogène et hydroxyle



$$H^+ + OH^- = H_2O \quad (1.12)$$

accompagnée d'un effet thermique qui lui est propre. A l'issue du mélange de solutions de différents sels dont le degré de dissociation est voisin de l'unité, on constate que les ions libres qui étaient pré-

sents dans les solutions initiales demeurent dans la solution finalement obtenue. Aucune transformation chimique n'ayant lieu, on ne doit logiquement observer aucun effet thermique.

1.2.3. ÉQUILIBRE CHIMIQUE DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

La théorie de la dissociation électrolytique a permis de donner une définition scientifique aux notions d'« acide », de « base », de « capacité tampon d'une solution »; elle a contribué à l'élaboration de la théorie des indicateurs, à l'interprétation des phénomènes de dissociation graduelle, d'hydrolyse des sels, etc.

Nous allons envisager ci-dessous quelques exemples d'application de cette théorie à l'équilibre chimique intervenant dans les solutions.

1.2.3.1. Dissociation électrolytique de l'eau

La dissociation de l'eau s'écrit



$$H_2O = H^+ + OH^- \qquad (1.13)$$

et la constante de cette dissociation est exprimable comme

$$K = \frac{c_{H^+} c_{OH^-}}{c_{H_2O}} . \qquad (1.14)$$

Le degré de dissociation de l'eau étant très faible, il est permis de considérer c_{H_2O} comme une grandeur constante et de l'introduire dans la formule de la constante de dissociation, soit

$$Kc_{H_2O} = c_{H^+} c_{OH^-} = K_e. \qquad (1.15)$$

L'équation (1.15) est appelée *produit ionique de l'eau.* Pour 25 °C, $K_e = 10^{-14}$ et, en conséquence,

$$c_{H^+} c_{OH^-} = 10^{-14}.$$

Selon la théorie de la dissociation électrolytique, les ions hydrogène sont les porteurs des propriétés acides, et les ions hydroxyle, ceux des propriétés basiques. La solution sera neutre, c.-à-d. qu'elle ne sera ni acide ni basique, si $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_e}$. A 25 °C, la valeur de $K_e = 10^{-14}$, aussi a-t-on pour une solution neutre: $c_{H^+} = 10^{-7}$ ion-g/l et $c_{OH^-} = 10^{-7}$ ion-g/l. Si, pour désigner la concentration, on fait appel à la *puissance d'hydrogène* pH ou l'indice de Sorensen, introduit par celui-ci en 1909, et qui n'est autre que le cologarithme décimal de la concentration en ions hydrogène (pH = $= -\lg c_{H^+}$), il est clair qu'à la solution neutre correspondra un pH = 7. Si le pH $<$ 7, la solution sera acide, pour un pH $>$ 7, elle sera basique.

La valeur du pH égale à 7 ne correspond à la solution neutre qu'à 25 °C. Quand on se sert de l'échelle du pH, il ne faut pas perdre

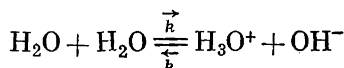
de vue que la constante de dissociation * de l'eau K_e est fortement tributaire de la température, car elle augmente de presque cent fois dans un intervalle de 20 à 100 °C:

$t°$, C	20	30	60	70	80	90	100
$K_e \cdot 10^{14}$	0,681	1,47	9,61	15,8	25,1	38,0	55,0

Pour cette raison, le pH = 7 désignera une solution acide à des températures inférieures à 25 °C, et une solution basique à des températures supérieures à 25 °C.

Etant donné que la concentration en ions hydrogène fait office de mesure de l'acidité, dans une série d'acides les plus forts seront ceux qui, pour une même concentration moléculaire, ont une concentration plus forte en ions hydrogène. Cette dernière est définie comme $\alpha_c c$, d'où il découle que α_c est la mesure de la force d'un acide; α_c sera également la mesure de la force d'une base.

Outre la constante de dissociation K de l'eau et son produit ionique K_e, on notera une autre caractéristique importante de l'eau, à savoir la *constante d'équilibre* K_{H_2O} dont le sens ressort de l'équation



$$H_2O + H_2O \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\overrightarrow{k}}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^-$$

La valeur de cette constante

$$K_{H_2O} = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}},$$

appelée souvent *constante d'autohydrolyse*, se chiffre par $2 \cdot 10^{-6}$ mole × × l^{-1} à 25 °C; $\overrightarrow{k}$ et $\overleftarrow{k}$ sont les constantes des vitesses que la réaction développe en sens direct (de gauche à droite) et inverse (de droite à gauche).

1.2.3.2. Pouvoir tampon des solutions

La concentration en ions hydrogène exprimée par le pH joue un rôle important dans bien des phénomènes spontanés ou provoqués. Certains phénomènes physico-chimiques et biochimiques n'interviennent que dans un intervalle bien délimité du pH. Nombreuses sont les réactions chimiques qui ne se déroulent dans le sens voulu qu'à une valeur bien déterminée du pH qu'il est de ce fait indispensable de maintenir constante. Il existe des solutions qui conservent un pH plus ou moins invariable, malgré l'addition d'acide ou de base; cette faculté s'appelle *pouvoir tampon*. Elle se traduit quantitativement

* Les valeurs de K_e données dans le Tableau correspondent à un produit ionique de l'eau exprimé en activités des ions et non en concentrations de ces derniers (voir *Chapitre II*).

par la *capacité tampon* β. Cette dernière peut être définie, en parlant d'une solution, comme le nombre b d'équivalents-grammes de base (ou d'acide) requis pour faire varier d'une unité le pH de la solution envisagée. Sous forme différentielle, la capacité tampon β s'écrit

$$\beta = \frac{db}{d\mathrm{pH}}. \qquad (1.16)$$

S'il s'agit de l'eau pure, le nombre b d'équivalents-grammes de la base ajoutée doit être égal à la concentration c_{M^+} du cation de la base. Etant donné que dans l'eau pure les concentrations en ions hydrogène et hydroxyle sont égales: $c_{H^+} = c_{OH^-}$, et qu'une base forte est intégralement dissociée, on a

$$c_{M^+} = b = c_{OH^-} - c_{H^+} = \frac{K_e}{c_{H^+}} - c_{H^+}.$$

La différentiation par rapport au pH (c.-à-d. par rapport à $-\lg c_{H^+}$) fournit *

$$\beta = \frac{db}{d\mathrm{pH}} = 2{,}303 \left(c_{H^+} + \frac{K_e}{c_{H^+}}\right) = 2{,}303\,(c_{H^+} + c_{OH^-}). \qquad (1.17)$$

Cette même équation est valable pour toute solution aqueuse d'un acide fort ou d'une base forte. En effet, si l'on ajoute à une solution d'un acide fort HA b Eq-g d'une base forte MOH, la valeur de b traduira la concentration en ions métal: $b = c_{M^+}$, car les degrés de dissociation de l'acide et de la base, aussi bien que du sel qui résulte de la réaction, sont égaux à l'unité. Il en découle alors, conformément au principe d'électroneutralité:

$$c_{M^+} + c_{H^+} = b + c_{H^+} = c_{A^-} + c_{OH^-}$$

ou

$$b = c_{A^-} + c_{OH^-} - c_{H^+}.$$

La concentration c_{A^-} des anions de l'acide ne dépend pas de la quantité de la base engagée, aussi a-t-on

$$\beta = \frac{db}{d\mathrm{pH}} = 2{,}303\,(c_{H^+} + c_{OH^-}),$$

ce qui est en accord avec l'équation (1.17). Il ressort de cette dernière que la capacité tampon de l'eau pure (ou d'une solution contenant un sel dérivant d'une base forte et d'un acide fort) est très faible. La capacité tampon devient notable dans le cas où la solution contient un excédent d'acide fort ou de base forte.

La capacité tampon se voit augmenter quand on passe aux solutions d'acides faibles ou de bases faibles, surtout en présence de sels

* La différentiation sera facile à réaliser si l'on prend en considération que

$$2{,}303\mathrm{pH} = \ln c_{H^+} \text{ et que } d \ln c_{H^+} = \frac{dc_{H^+}}{c_{H^+}}.$$

correspondants. Si une solution contenant initialement a Eq-g d'un acide faible est additionnée de b Eq-g d'une base forte (et à condition que $a > b$), on aura

$$a = c_{HA} + c_{A^-}, \tag{1.18}$$

alors que

$$b = c_{A^-} + c_{OH^-} - c_{H^+}. \tag{1.19}$$

En partant de l'équation (1.18), la constante de dissociation de l'acide, égale à

$$K_{HA} = \frac{c_{H^+}c_{A^-}}{c_{HA}}, \tag{1.20}$$

peut être présentée sous la forme

$$K_{HA} = \frac{c_{H^+}c_{A^-}}{a - c_{A^-}}. \tag{1.21}$$

La résolution de cette dernière équation par rapport à c_{A^-} et la substitution de la quantité ainsi obtenue dans l'équation (1.19) fournit, pour le nombre d'équivalents-grammes de la base engagée, la valeur

$$b = \frac{aK_{HA}}{K_{HA} + c_{H^+}} + c_{OH^-} - c_{H^+},$$

d'où l'on peut trouver facilement la capacité tampon

$$\beta = \frac{db}{d\text{pH}} = 2{,}303 \left[\frac{aK_{HA}c_{H^+}}{(K_{HA} + c_{H^+})^2} + c_{H^+} + c_{OH^-}\right]. \tag{1.22}$$

Etant donné que $\frac{aK_{HA}c_{H^+}}{(K_{HA} + c_{H^+})^2} > 0$, la capacité tampon d'une solution d'un acide faible et de son sel sera toujours supérieure à celle de l'eau, d'une solution de sel, d'une solution d'un acide fort ou d'une base forte, pour lesquelles la formule (1.17) est valable. La quantité β sera dans ce cas fonction de la constante de dissociation K_{HA} de l'acide faible. Les solutions contenant des mélanges d'acides faibles et de leurs sels (ou de bases faibles et de leurs sels) sont utilisées pour la préparation de ce qu'on appelle *solutions tampons universelles.* L'analyse de l'équation (1.22) fait ressortir qu'une solution donnée d'acide faible doit posséder le maximum de capacité tampon dans une zone de pH située au voisinage de pK_{HA}, c.-à-d. que $\beta = \beta_{max}$ si $\text{pH} = pK_{HA}$. Ainsi, par exemple, pour l'acide acétique (HAc) $K_{HAc} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$, $pK_{HAc} = 4{,}77$, de sorte que le maximum de capacité tampon doit être observé à un pH voisin de 4,8. Un choix judicieux des acides ayant des valeurs variées de pK permet de composer un mélange tampon universel, présentant une haute capacité tampon dans une zone de pH très étendue. Les mélanges tampons trouvent des applications dans la détermination du pH des solutions ainsi que dans la réalisation de divers processus chimiques qui ont pour condition la constance du pH.

1.3. Défauts inhérents à la théorie de la dissociation électrolytique

Les succès dont fut couronnée la théorie de la dissociation électrolytique peu de temps après son apparition furent effectivement remarquables. Toutefois, il y a lieu de noter que les progrès éclatants de cette théorie s'accompagnaient de sérieux échecs, qui révélaient ses défauts.

Le degré de dissociation électrolytique α_c, traduisant la proportion des molécules ionisées dans la solution considérée, doit être le même dans des conditions données (et cela quelle qu'en soit la méthode de mesure); en plus, en conformité avec son sens physique, il ne peut être supérieur à l'unité ni inférieur à zéro. Le *Tableau 2* montre

Tableau 2

Degré de dissociation électrolytique de plusieurs électrolytes, trouvé à partir des mesures de la conductibilité électrique (α_1) et de la pression osmotique (α_2)

Electrolyte	c, Eq-g/l	α_1	α_2
KCl	$5\cdot10^{-3}$	0,956	0,963
KCl	$1\cdot10^{-2}$	0,941	0,943
KCl	$2\cdot10^{-2}$	0,922	0,918
KCl	$5\cdot10^{-2}$	0,889	0,885
$BaCl_2$	$1\cdot10^{-1}$	0,751	0,788
$MgSO_4$	$1\cdot10^{-1}$	0,434	0,324
$La(NO_3)_3$	$1\cdot10^{-6}$	0,920	0,946
$La(NO_3)_3$	$1\cdot10^{-5}$	0,788	0,865
$La(NO_3)_3$	$1\cdot10^{-4}$	0,635	0,715

comment ces principes s'accordent avec l'expérience; il confronte les valeurs de α_c trouvées au moyen de mesure de la pression osmotique et celles déduites de la conductibilité électrique.

Les valeurs des degrés de dissociation α_c, obtenues par les modes indiqués, sont les plus proches dans le cas de solutions diluées d'un électrolyte mono-monovalent. Avec l'accroissement de la concentration de l'électrolyte ou bien quand on passe aux ions ayant une charge plus élevée, la coïncidence des grandeurs α_1 et α_2 (v. *Tableau 2*) se trouve compromise, si bien que la différence entre elles dépasse les erreurs imputables à l'expérience.

Le *Tableau 3* présente les valeurs de α_c pour les solutions d'acide chlorhydrique, calculées à partir des résultats des mesures de la conductibilité électrique (α_1) et de la f.é.m. (α_3). La divergence entre les valeurs de α_c ainsi obtenues croît elle aussi au fur et à mesure de

Tableau 3

Degré de dissociation électrolytique de HCl, trouvé à partir des mesures de la conductibilité électrique (α_1) et de la f.é.m. (α_3)

c_{HCl}, mole/l	α_1	α_3
0,003	0,986	0,990
0,08	0,957	0,880
0,3	0,903	0,773
3,0	—	1,402
6,0	—	3,4
16,0	—	13,2

l'augmentation de la concentration en électrolyte, α_3 devenant d'ailleurs supérieur à l'unité dans le domaine des hautes concentrations. Au point de vue de la théorie d'Arrhenius, un tel résultat est inconcevable, car dans ce cas la quantité de molécules se dissociant en ions doit être supérieure à leur nombre total présent dans la solution. C'est ainsi que dans HCl 6,0 N le nombre des particules dissociées en ions se montre 3,4 fois supérieur à la totalité des molécules HCl disponibles, et au sein de HCl 16 N ce nombre est supérieur de plus de 13 fois. Par conséquent, le degré de dissociation α_c ne peut avoir en l'occurrence le même sens physique que celui qui lui est attribué par la théorie d'Arrhenius.

Selon la théorie d'Arrhenius une autre caractéristique quantitative de l'électrolyte est la constante de dissociation. Pour un électrolyte donné et à une température et une pression déterminées, elle doit rester invariée, quelle que soit la concentration de la solution.

Le *Tableau 4* donne les valeurs des constantes de dissociation pour certaines solutions de différentes concentrations. Seuls les électrolytes très faibles (tels les solutions d'ammoniaque et d'acide acétique) ont une constante de dissociation qui reste plus ou moins invariée avec la dilution. S'il s'agit des électrolytes forts (tels le chlorure de potassium ou le sulfate de magnésium), elle varie de dizaines de fois et le nom de constante lui convient fort peu.

Il se trouve donc que la théorie de la dissociation électrolytique n'est valable que pour les solutions diluées d'électrolytes faibles. Le comportement des solutions concentrées d'électrolytes faibles ainsi que des solutions d'électrolytes forts de toutes concentrations ne se prête pas à une description quantitative sur la base de la théorie d'Arrhenius. Le degré de dissociation électrolytique n'a pas le sens physique qui lui est attribué par la théorie en question. La constante de dissociation s'avère sujette à des variations en fonction de la concentration de l'électrolyte.

Un inconvénient majeur de la théorie d'Arrhenius réside en outre dans le fait qu'elle n'indique point les causes déterminant l'ionisation des électrolytes dans les solutions. Or, l'ionisation absorbe une

Tableau 4

Constantes de dissociation de certains électrolytes ayant des concentrations variées

c, Eq-g/l	KCl $K\cdot10^2$	$MgSO_4$ $K\cdot10^3$	NH_4OH $K\cdot10^5$	CH_3COOH $K\cdot10^5$
$1,000\cdot10^{-4}$	1,28	2,35	1,06	—
$2,000\cdot10^{-4}$	1,96	3,23	—	—
$2,879\cdot10^{-4}$	—	—	—	1,885
$1,000\cdot10^{-3}$	4,56	6,01	1,56	—
$1,151\cdot10^{-3}$	—	—	—	1,850
$2,303\cdot10^{-3}$	—	—	—	1,849
$5,000\cdot10^{-3}$	10,51	10,46	—	—
$1,000\cdot10^{-2}$	15,10	13,29	1,68	—
$1,842\cdot10^{-2}$	—	—	—	1,849
$3,685\cdot10^{-2}$	—	—	—	1,851
$5,000\cdot10^{-1}$	35,97	24,66	—	—
$1,000\cdot10^{-1}$	53,49	33,34	1,92	—

quantité considérable d'énergie. On peut s'en rendre compte en considérant à titre d'exemple l'électrolyte type qu'est le chlorure de potassium. On sait que la liaison entre atomes dans la molécule de chlorure de potassium est électrostatique et que dans les nœuds de son réseau cristallin sont disposés les ions potassium et chlore. L'énergie de liaison entre ions dans une molécule individuelle peut être présentée sous la forme de l'intégrale

$$\int_r^\infty \frac{e^2}{r^2}\,dr = \frac{e^2}{r}, \tag{1.23}$$

où r = la distance entre les centres des ions dans la molécule
e = la charge ionique.

Pour un r égal à 2,79 Å, ce qui équivaut à la constante du réseau de KCl, on a

$$\frac{e^2}{r} = \frac{(4,803\cdot10^{-10})^2}{2,79\cdot10^{-8}}$$

ou bien, si l'on rapporte les résultats du calcul à une molécule-gramme

$$N_A\frac{e^2}{r} = 4,98\cdot10^{12}\ \text{erg/mole} = 119,0\ \text{kcal/mole}\,*$$

* L'énergie du réseau de KCl cristallin sera, bien sûr, différente de cette valeur. Mais un calcul exécuté avec précision ne modifiera pas de façon appréciable les résultats finals.

On sait bien qu'à chaque degré de liberté d'une particule correspond $^1/_2\ RT$, c.-à-d. $^1/_2 \cdot 1{,}986\ T = 0{,}993\ T$ cal. La molécule KCl qui se présente comme une association linéaire de deux ions possédera sept degrés de liberté. A 25 °C, ce qui équivaut à 298,15 K, la réserve globale moyenne d'énergie thermique de la molécule KCl se chiffrera par $7 \times 0{,}993 \times 298{,}15 \times 10^{-3} \approx 2{,}1$ kcal·mole^{-1}. Dans cette quantité, à peu près 0,6 kcal·mole^{-1} seulement revient à l'énergie des oscillations, celle qui est directement responsable de la dégradation des molécules. Ce dernier chiffre représente une quantité d'énergie thermique trop faible en comparaison de celle qui doit être absorbée pour provoquer la rupture de liaison dans les molécules KCl (—115 kcal·mole^{-1}), afin d'en assurer un degré de dissociation perceptible.

D'autre part, il est connu que dans une solution aqueuse de chlorure de potassium la valeur de α est voisine de l'unité, c.-à-d. que presque chaque molécule de ce corps se dissocie en ions libres. De ce fait, au cours de la dissolution il doit se dégager une quantité d'énergie suffisante pour assurer la rupture des liaisons unissant les ions dans la molécule. Toutefois, ni la source de cette énergie supplémentaire, ni la nature de celle-ci ne font l'objet de la théorie classique de la dissociation électrolytique.

Le domaine restreint des applications de la théorie de la dissociation électrolytique, la divergence entre les valeurs expérimentales de α et de K et leur sens physique tel qu'il est formulé dans cette théorie, la nature obscure du phénomène fondamental ne manquèrent pas de soulever des critiques à l'adresse de cette théorie. Les points essentiels de ces critiques et quelques conceptions nouvelles pouvant apporter des perfectionnements à la théorie des solutions furent formulés par Mendéléev. Il écrivit dans ses *Principes de chimie* que la principale faiblesse de la théorie de la dissociation électrolytique et, par suite, la cause de tous ses défauts résidaient dans la méconnaissance de l'interaction des particules du soluté entre elles ainsi qu'avec les molécules de solvant. Il fit remarquer que dans les solutions, en dehors des phénomènes de dissociation, les phénomènes de formation de composés nouveaux, mettant en jeu les molécules de solvant, jouent eux aussi un rôle important. Ces conceptions de Mendéléev furent développées à la fin du siècle dernier et au cours du premier quart de siècle par plusieurs savants Konovalov, Kabloukov, Kistiakovski, Pissarjevski, Neues, entre autres) qui jetèrent les assises de la théorie moderne des solutions. Bien plus tard, cette théorie fut dotée des lois quantitatives régissant l'interaction entre ions et entre les ions et les particules du solvant.

CHAPITRE II

THÉORIE DE L'INTERACTION INTERIONIQUE

2.1. Introduction des notions d'activité et de coefficient d'activité

On peut évoquer une certaine analogie entre l'évolution de la théorie des solutions d'électrolytes et celle de l'état gazeux. Dans les deux cas on supposait initialement que le système se comporte comme un système parfait et qu'entre les particules qui le constituent il n'existe point de forces d'interaction. L'application aux systèmes réels des lois découlant de théories de ce genre entraînait une divergence considérable entre la théorie et l'expérience. Sous ce rapport, pour remplacer la simple équation de l'état gazeux

$$PV = RT,$$

on en suggéra d'autres, plus complexes, qui, de telle ou telle façon, faisaient entrer en ligne de compte les forces d'interaction entre particules. L'équation de Van der Waals était l'une de ces dernières :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Ici a et b sont des corrections apportées compte tenu respectivement des forces d'attraction mutuelle et du volume final des particules du gaz ou, en première approximation, des forces de répulsion.

Il en fut tout autrement de l'évolution de la théorie des solutions. Afin de pouvoir étendre aux systèmes réels les équations traduisant les propriétés des solutions idéales, on y fit entrer, au lieu des grandeurs traditionnelles que sont la pression, la concentration, etc., les grandeurs obtenues par voie expérimentale. C'est ainsi que la tension de vapeur fut remplacée par une grandeur dite *volatilité* ou *fugacité*, et la concentration, par l'*activité*. Par exemple, selon Lewis, l'équation (1.20) traduisant la constante de dissociation d'un acide faible et valable pour les systèmes parfaits sera applicable aux systèmes réels si l'on la récrit de la manière suivante :

$$K_{HA(a)} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}. \tag{2.1}$$

L'équation (2.1) coïncide par la forme avec l'équation (1.20) et donne en même temps une description fidèle du comportement d'une

solution réelle. Il en est ainsi parce qu'elle comprend, au lieu des concentrations des ions c_+ et c_- et des molécules d'électrolyte non dissociées c_a, les activités correspondantes a_+, a_- et a_a. Les valeurs des activités sont choisies d'une façon telle que la valeur de la constante de dissociation reste la même, quelle que soit la concentration totale en électrolyte. Pour cette raison, la constante de dissociation

Tableau 5

Composition de la solution, traduite par les concentrations et les activités

Echelle	Unité de mesure des constituants de la composition	Symbole désignant	
		la concentration	l'activité
Molarité	$\frac{\text{mole}}{\text{1 l de solution}}$	c	a_c
Molalité	$\frac{\text{mole}}{\text{1 kg de solvant}}$	m	a_m
Fraction molaire (échelle rationnelle)	$\frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{nombre total de moles de solution}}$	N	a_N

K_a sera, à la différence de la constante de dissociation K déduite de l'équation (1.20), une grandeur constante pour un électrolyte donné à une température déterminée.

Il existe trois modes d'expression des activités, correspondant à trois modes d'expression de la composition quantitative des solutions (*Tableau 5*).

A la différence de la concentration, l'activité tient compte des forces d'interaction entre particules, qui interviennent dans les solutions réelles. Pour cette raison, on peut présenter l'activité comme le produit de la concentration par un certain facteur variable dit *coefficient d'activité* et comportant une correction prenant en considération les forces d'interaction:

$$a_c = cf_c, \quad a_m = mf_m, \quad a_N = Nf_N \tag{2.2}$$

où f_c = le coefficient d'activité molaire
f_m = le coefficient d'activité de molalité
f_N = le coefficient d'activité rationnel.

Il s'avère impossible de déterminer en partant des données expérimentales l'activité d'une espèce ionique quelconque, et par conséquent son coefficient d'activité, car les équations auxquelles on pourrait recourir en vue de trouver les activités comportent le produit des activités de tous les ions d'un électrolyte donné et non l'activité

d'une espèce ionique quelconque. Pour cette raison, on a introduit la notion d'*activité moyenne* qui est la moyenne géométrique (moyenne proportionnelle) par rapport aux activités des ions constituant un électrolyte donné. Pour un électrolyte se dissociant en ν_+ ions positifs et ν_- ions négatifs, l'activité moyenne sera

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}, \tag{2.3}$$

et pour un électrolyte binaire

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}. \tag{2.4}$$

En procédant de la sorte, on peut également déterminer les *coefficients d'activité moyens* d'un électrolyte se dissociant en ν_+ et ν_- ions:

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}, \tag{2.5}$$

ce qui équivaut, s'il s'agit d'un électrolyte binaire, à

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-}. \tag{2.6}$$

Ces mêmes notions peuvent aussi être étendues à la concentration. Ainsi, par exemple, s'il est nécessaire de traduire la composition de la solution par la molalité, il est possible d'écrire les relations suivantes, valables pour un électrolyte de type quelconque:

$$_m a_{\pm} = m_{\pm} f_{\pm} = [(\nu_+ m_+)^{\nu_+} (\nu_- m_-)^{\nu_-}]^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} (_m f_+^{\nu_+} {_m f_-^{\nu_-}})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \tag{2.7}$$

ou, pour le cas de l'électrolyte binaire,

$$_m a_{\pm} = \sqrt{m_{+m} f_+ m_{-m} f_-}. \tag{2.8}$$

Afin de pouvoir déterminer les activités des électrolytes d'après les valeurs connues de leurs concentrations et coefficients d'activité moyens, on met l'équation (2.2) sous la forme

$$a_c = c_c f_{\pm}, \quad a_m = m_m f_{\pm}, \quad a_N = N_N f_{\pm}.$$

En cas d'une dilution infinie, les forces d'interaction entre particules du soluté deviennent infinitésimales. Dans ces conditions, l'activité des ions coïncide avec la concentration, alors que le coefficient d'activité devient égal à l'unité, quel qu'en soit le mode d'expression, soit

$$\begin{aligned} &(a_c \to c)_{c \to 0}, \\ &(a_m \to m)_{m \to 0}, \\ &(a_N \to N)_{N \to 0} \end{aligned} \tag{2.9}$$

et

$$(f_c = f_m = f_N \to 1)_{c,\ m,\ N \to 0}.$$

A une dilution infinie (avec une certaine approximation, aussi de basses concentrations en électrolyte), la différence entre les coefficients d'activité f_c, f_m et f_N est peu élevée, si bien que l'on peut admettre pour bien des calculs que

$$f_c = f_m = f_N = f.$$

L'état d'une solution infiniment diluée pourrait être adopté comme un état standard, quelle que soit l'échelle servant à exprimer les concentrations et les activités. Pourtant, un tel choix ne saurait être considéré comme heureux à cause de l'incertitude qu'il laisse en ce qui concerne les valeurs des concentrations des solutés. Dès lors, on adopte comme état standard celui d'une solution imaginaire dans laquelle la concentration, l'activité et le coefficient d'activité, exprimés au moyen d'une seule et même échelle, seraient simultanément égaux à l'unité. S'il s'agit de l'échelle des molarités, ces exigences sont satisfaites par une solution dont un litre contient une molécule-gramme de soluté ($c = 1$), a_c et f_c étant eux aussi égaux à l'unité. Si l'on recourt à l'échelle des molalités, à l'état standard répondra une solution qui contient une molécule-gramme de soluté par kilogramme de solvant et dans laquelle, en plus, non seulement $m = 1$, mais aussi $a_m = 1$ et $f_m = 1$. Enfin, pour traduire la composition d'une solution par les fractions molaires, on doit choisir comme état standard le soluté pur pour lequel $N = 1$, $a_N = 1$ et $f_N = 1$.

Outre l'activité moyenne, on utilise, pour caractériser la composition de la solution, l'activité totale $a_{\text{él}}$ de l'électrolyte, définie par l'équation

$$\mu_{\text{él}} = \mu^0_{\text{él}} + RT \ln a_{\text{él}}. \tag{2.10}$$

La relation entre $a_{\text{él}}$ et $a_\pm$ peut être trouvée à partir des expressions suivantes, valables pour un électrolyte qui se dissocie en ν_+ ions positifs et ν_- ions négatifs :

$$\mu_+ = \mu^0_+ + RT \ln a_+,$$
$$\mu_- = \mu^0_- + RT \ln a_-,$$
$$\mu_{\text{él}} = \mu^0_{\text{él}} + RT \ln a_{\text{él}}.$$

Si

$$\mu^0_{\text{él}} = \nu_+\mu^0_+ + \nu_-\mu^0_-,$$

on a pour l'état d'équilibre

$$\left.\begin{aligned} \mu^0_{\text{él}} + RT \ln a_{\text{él}} &= \nu_+\mu^0_+ + \nu_+RT \ln a_+ + \nu_-\mu^0_- + \nu_-RT \ln a_-, \\ a_{\text{él}} &= a_+^{\nu_+} + a_-^{\nu_-} = a_\pm^{\nu}. \end{aligned}\right\} \tag{2.11}$$

L'équation (2.11) est valable pour un électrolyte totalement ou partiellement dissocié. Dans le cas où $\alpha \neq 1$, l'activité totale $a_{\text{él}}$ de

l'électrolyte aura la même valeur que l'activité a_a de ses molécules non dissociées.

A l'aide des coefficients d'activité, on peut récrire l'équation (2.1) traduisant la constante de dissociation d'un acide faible, pour obtenir

$$K_{HA(a)} = \frac{c_{H^+} f_{H^+} c_{A^-} f_{A^-}}{c_{HA} f_{HA}} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \qquad (2.12)$$

D'après l'équation (1.20),

$$\frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} = K_{HA},$$

1268 3

et partant,

$$K_{HA(a)} = K_{HA} \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \qquad (2.13)$$

ou

$$pK_{HA(a)} = pK_{HA} - 2 \lg f_{\pm(HA)} + \lg f_{(HA)}. \qquad (2.14)$$

Etant donné que le coefficient d'activité des particules non chargées varie avec la composition de la solution beaucoup plus lentement que le coefficient d'activité des ions, et que dans la zone de concentrations modérées il diffère peu de l'unité, il est permis d'écrire, au lieu de (2.14), une équation approximative

$$pK_{HA(a)} = pK_{HA} - 2 \lg f_{\pm(HA)}. \qquad (2.15)$$

Les équations (2.12) à (2.15) établissent un rapport entre les valeurs des constantes de dissociation exprimées en termes d'activité et de concentration. En procédant de la sorte, on peut également établir une interrelation pour d'autres cas d'équilibre chimique intervenant dans les solutions idéales et réelles. Ainsi, par exemple, l'exposant d'hydrogène dans les solutions réelles doit être égal au logarithme décimal négatif de l'activité des ions hydrogène :

$$pH_{(a)} = -\lg a_{H^+}. \qquad (2.16)$$

La substitution du produit $c_{H^+} f_{H^+}$ à a_{H^+} conduit à

$$pH_{(a)} = pH - \lg f_{H^+}. \qquad (2.17)$$

L'équation (2.17) n'est toutefois valable que pour les solutions diluées où les coefficients d'activité des ions individuels peuvent être déterminés.

2.2. Détermination des coefficients d'activité dans l'expérience. Force ionique de la solution

On peut trouver les coefficients d'activité en comparant les valeurs des concentrations fournies par l'analyse avec les valeurs à introduire dans les équations pour les solutions d'électrolytes, c.-à-d.

avec les valeurs qui s'imposent si l'on veut qu'il y ait accord avec l'expérience. Il ne faut pas perdre de vue que les coefficients d'activité sont sujets à des variations suivant les conditions de l'expérience; on en déduit qu'ils dépendent, entre autres, de la nature des forces d'interaction. La nature de l'interaction (et par conséquent le facteur de correction qui en dépend) varie selon que la solution d'électrolyte est en équilibre ou en rupture d'équilibre, ou bien sous l'effet d'un champ électrique extérieur, ou encore dans un état d'équilibre non encore établi, lorsque la composition de la solution manque d'homogénéité. Les coefficients d'activité caractérisent les forces d'interaction à l'état d'équilibre. Pour cette raison, il faut, pour calculer ces coefficients, se servir des résultats des mesures exécutées dans les solutions en équilibre. Les données relatives à la détermination des valeurs de la pression osmotique, des températures d'ébullition et de solidification, de la f.é.m., etc., satisfont à cette condition.

A la différence du degré de dissociation électrolytique, les coefficients d'activité obtenus par différentes méthodes coïncident l'un avec l'autre (*Tableau 6*). Les coefficients de correction traduisant

Tableau 6

Coefficients d'activite moyens des solutions de KCl, obtenus par différentes méthodes à 25 °C

Coefficient d'activité	c_{KCl}, mole/l							
	0,001	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0
$_1f_\pm$	0,965	0,900	0,813	0,763	0,638	0,596	0,563	0,564
$_1f'_\pm$	—	—	—	0,772	—	—	—	—
$_2f_\pm$	0,965	0,899	0,809	0,762	—	—	—	—
$_3f_\pm$	0,965	0,899	0,815	0,764	0,644	0,597	0,569	0,581

l'effet que produit l'interaction dans les conditions de déséquilibre (cas des phénomènes de conduction électrique ou de diffusion) seront tout à fait différents pour les mêmes solutions.

Les coefficients d'activité portés dans le *Tableau 6* sont calculés à partir des résultats de mesure de la tension de vapeur ($_1f_\pm$ et $_1f'_\pm$), d'après la baisse de la température de congélation ($_2f_\pm$) et à partir de la f.é.m. ($_3f_\pm$).

Pour tous les électrolytes les coefficients d'activité sont égaux à l'unité dans le cas des solutions infiniment diluées. Avec l'augmentation de concentration le coefficient d'activité se voit progressivement diminuer pour devenir minimal à une certaine valeur qui est fonction de la nature de l'électrolyte et de la température de la solution. Toute nouvelle augmentation de concentration entraîne

un accroissement du coefficient d'activité, si bien que dans les solutions très concentrées il peut être supérieur à l'unité, ainsi que l'on peut s'en rendre compte en prenant pour exemple les solutions de $MnCl_2$.

c_{MnCl_2}, Eq-g/l	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	2,0	3,0	5,0
$f_\pm$	0,516	0,469	0,442	0,445	0,479	0,668	0,934	1,550

Ces résultats ne contredisent pas le sens physique du coefficient d'activité en tant que grandeur tributaire des forces d'interaction interionique. En effet, en cas de dilution infinie, lorsque les ions sont très éloignés les uns des autres, les forces d'interaction entre eux n'interviennent plus. La solution se comporte comme un système parfait, la concentration ne diffère pas de l'activité et, par voie de conséquence, le coefficient d'activité doit être égal à l'unité. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration les ions se rapprochent, les forces d'interaction commencent à s'exercer entre eux, en premier lieu celles de l'attraction mutuelle, et le coefficient d'activité décroît. Dès que la concentration atteint une certaine valeur, on voit aussi apparaître, outre les forces d'attraction, celles de répulsion. Lorsque ces forces se trouveront en équilibre, ce qui équivaut dans une certaine mesure à la suppression de l'interaction interionique, le coefficient d'activité redeviendra égal à l'unité. Dans les solutions encore plus concentrées les forces de répulsion deviennent prépondérantes, et le coefficient d'activité prend les valeurs supérieures à l'unité.

En étudiant la relation entre les valeurs des coefficients d'activité, les activités et la composition de la solution, Lewis et ses collaborateurs ont découvert un certain nombre de règles et de principes empiriques d'une portée considérable. Ils ont en particulier mis en évidence que dans le domaine des basses concentrations les coefficients d'activité moyens d'un électrolyte sont déterminés par la valence des ions qui prennent naissance et ne dépendent pas des autres propriétés de ces ions. C'est ainsi que, dans ces conditions, les coefficients d'activité moyens du bromure de potassium, du nitrate de sodium et de l'acide chlorhydrique sont égaux. Ils ont trouvé de plus que les coefficients d'activité moyens, pour les solutions très diluées, dépendent de la concentration totale de tous les électrolytes présents et de leurs valences, et non de la nature chimique des électrolytes. Pour cette raison, Lewis et Randall ont introduit la notion de *force ionique* J des solutions, laquelle est définie comme la demi-somme des produits des concentrations en ions par les carrés de leurs charges

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \tag{2.18}$$

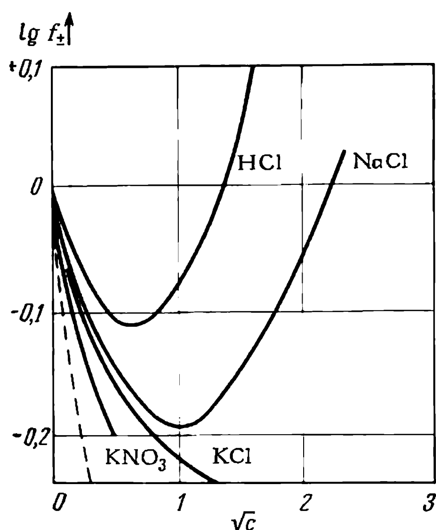


Fig. 3. Relation entre le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte mono-monovalent et la concentration

la ligne pointillée est construite d'après l'équation (2.59)

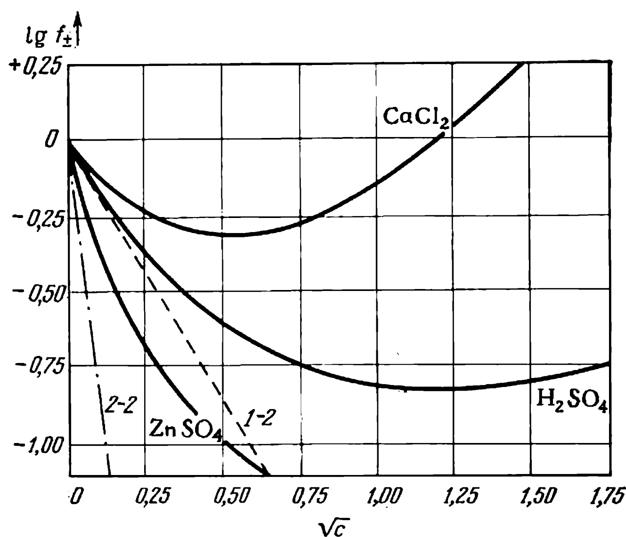


Fig. 4. Relation entre le coefficient d'activité moyen des électrolytes mono-divalent et di-divalent et la concentration

les lignes discontinues sont construites d'après l'équation (2.58)

Il ressort de l'équation (2.18) que pour les électrolytes mono-monovalents la force ionique coïncide en valeur avec leur concentration, alors que pour les autres électrolytes elle est toujours supérieure à la concentration. Notamment, pour un électrolyte 2-2 fort à molarité c (tout en admettant que $\alpha = 1$ et $c_+ = c_- = c$) la force ionique est égale à la concentration quadruplée

$$J = \frac{1}{2}(c \cdot 2^2 + c \cdot 2^2) = 4c.$$

Ces chercheurs ont également établi que dans les solutions diluées d'électrolytes forts le logarithme du coefficient d'activité moyen dépend d'une façon linéaire de la racine carrée de sa force ionique

$$\lg f_\pm = -h\sqrt{J}. \tag{2.19}$$

Avec l'augmentation de concentration cette dépendance prend fin. Les données expérimentales relatives à une large zone de concentrations sont présentées sous forme de courbes dans les figures 3 et 4.

2.3. Fondements thermodynamiques de la théorie de l'interaction interionique

Les coefficients d'activité ont été initialement introduits à titre de grandeurs empiriques qu'on peut déterminer en soumettant à l'analyse les effets caractéristiques des solutions en équilibre. A cette fin, on met à profit certains phénomènes tels que la variation de la tension de vapeur au-dessus de la solution en fonction de la concentration en électrolyte, la relation entre la f.é.m. réversible et la composition de la solution, etc. Etant donné que la nécessité d'introduire les coefficients d'activité dans l'équation décrivant les systèmes parfaits est liée à la différence entre les solutions réelles et les solutions idéales, la valeur de ces coefficients ne dépend pas de la méthode de détermination et elle sera la même, quel que soit le type d'équilibre. Pour cette raison, on peut employer les mêmes coefficients d'activité pour décrire différents phénomènes équilibrés. Les tables contenant les coefficients d'activité empiriques sont d'une valeur inestimable. En même temps, si l'on s'en tient à la théorie de Lewis, on est amené à constater que les coefficients d'activité ne sont que des facteurs de correction purement formels qui n'ont aucun rapport direct avec la nature des solutions et ne se prêtent pas aux calculs théoriques. On sait que les solutions réelles diffèrent des solutions idéales en ce qui concerne l'énergie d'interaction entre les particules constituantes. Les coefficients d'activité, en tant qu'expression quantitative de la variation des propriétés des électrolytes, qui est le résultat du passage des solutions idéales aux solutions réelles, doivent manifester une dépendance fonctionnelle vis-à-vis de l'énergie d'interaction entre particules.

Le rapport entre les coefficients d'activité et l'énergie d'interaction peut être établi en partant des principes thermodynamiques généraux. Les potentiels chimiques des ions de l'i-ième espèce dans une solution réelle — μ_i — et dans la solution idéale — $\overline{\mu}_i$ — diffèrent entre eux d'une valeur égale à l'énergie partielle g_i^* mise en jeu dans l'interaction de ces ions avec leur entourage :

$$\mu_i = \overline{\mu}_i + g_i^*. \tag{2.20}$$

Etant donné que, d'après l'équation (I.14),

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\,N} = V, \tag{2.21}$$

on a

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,\,N} = v_i, \tag{2.22}$$

où p_i = la pression partielle
v_i = le volume moléculaire partiel du constituant i.

Selon la loi régissant le comportement des gaz parfaits,

$$v_i = \frac{kT}{p_i}$$

et par voie de conséquence *,

$$\overline{\mu}_i = \mu_i^0 + kT \ln p_i, \tag{2.23}$$

où μ_i^0 est la constante d'intégration ou ce qu'on appelle *potentiel chimique standard*. L'équation (2.23) est transformable en

$$\overline{\mu}_i = \mu_{i(c)}^0 + kT \ln c_i, \tag{2.24}$$

si l'on prend en considération que

$$p_i = kTc_i, \tag{2.25}$$

et que l'on introduise une désignation

$$\mu_{i(c)}^0 = \mu_i^0 + kT \ln kT. \tag{2.26}$$

L'équation (2.24), récrite pour un système réel, se mettra sous la forme

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln a_i, \tag{2.27}$$

ce qui équivaut (compte tenu de ce que $a_i = c_i f_i$) à

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln c_i + kT \ln f_i. \tag{2.28}$$

---

* La composition de la solution est ici exprimée par le nombre de particules (molécules, atomes ou ions) présentes dans une unité de volume. C'est pourquoi l'équation comporte, au lieu de la constante des gaz R, la constante de Boltzmann k, c.-à-d. une grandeur N_A fois inférieure.

En comparant les équations (2.24) et (2.28), on constate que

$$\mu_i = \bar{\mu}_i + kT \ln f_i. \qquad (2.29)$$

La confrontation des expressions (2.20) et (2.29) fait ressortir que

$$kT \ln f_i = g_i^*, \qquad (2.30)$$

de sorte que le coefficient d'activité est exprimable en partant de l'énergie d'interaction partielle g_i^*. Le calcul de cette dernière est possible si l'on connaît la structure de la solution et la nature des forces d'interaction intervenant entre les particules qui la constituent. Ces deux facteurs n'étant pas connus avec une précision suffisante, on se trouve dans l'obligation, pour mener à bien le problème ainsi posé, de recourir à certaines suggestions.

La première d'entre elles se ramène à l'hypothèse que l'interaction des ions entre eux joue le rôle principal quand il s'agit des solutions réelles, leur interaction avec les particules de solvant étant d'une importance secondaire.

2.3.1. RÉPARTITION DES IONS DANS LA SOLUTION SELON ARRHENIUS ET GHOSH

Le troisième postulat de la théorie d'Arrhenius définit les solutions d'électrolytes comme des systèmes parfaits. En conformité avec ce postulat, on supposera que les ions présents dans les solutions sont orientés d'une façon désordonnée et que les forces d'interaction entre eux sont nulles. Une telle supposition implique nécessairement (la composition de la solution pouvant être quelconque) l'unique valeur du coefficient d'activité, à savoir la grandeur $f_\pm$ égale à l'unité. Cette conclusion est en contradiction avec l'expérience et témoigne que le modèle de solution proposé par Arrhenius n'est pas plausible.

Le savant indien Ghosh a ouvert (1918-1920) des vues nouvelles sur la nature des solutions d'électrolytes. Selon Ghosh, les ions sont disposés en solution dans le même ordre que dans le réseau cristallin du solide correspondant. La différence réside essentiellement dans le fait qu'en solution les ions avoisinants sont plus fortement distancés que dans le cristal original. Selon cette nouvelle théorie le phénomène de dissolution s'identifie au foisonnement (gonflement). Les espaces interstitiels se trouvent alors remplis de molécules de solvant, et les forces d'interaction s'atténuent par suite de l'augmentation de la constante diélectrique et des distances interioniques. Les forces d'interaction entre ions sont d'une nature coulombienne électrostatique.

Ce postulat et d'autres postulats énoncés par la suite ont permis à Ghosh de déduire quelques formules servant à calculer l'énergie libre d'une solution, les coefficients d'activité, les chaleurs de dilution, etc. Pour ce qui est des concentrations modérées, ces formules s'accordent qualitativement avec l'expérience. En revanche, les

principes fondamentaux de la théorie de Ghosh sont en désaccord avec les données récentes relatives à la structure des solutions. Nombre de conclusions découlant de cette théorie sont en contradiction avec les résultats fournis par les expériences. Ainsi, à en croire la théorie, l'énergie potentielle de la solution ne dépend de la température que dans la mesure où cette dernière a un effet sur la constante diélectrique de la solution. Or, il se trouve en réalité que l'énergie potentielle d'une solution dépend directement de la température. Les résultats obtenus par diverses méthodes, notamment les méthodes radiographiques, d'exploration de la structure des solutions ne confirment en rien l'idée de Ghosh sur la conservation dans les solutions d'électrolytes du réseau cristallin propre aux composés primitifs. Les contradictions entre la théorie de Ghosh et l'expérience sont en premier lieu attribuables au fait que sa théorie ne tient pas compte du rôle joué par l'agitation thermique qui peut perturber, dans les solutions, la disposition ordonnée des ions rappelant leurs positions dans le cristal.

2.3.2. THÉORIE DE DEBYE ET HÜCKEL

2.3.2.1. Modèle de la solution d'électrolyte selon Debye et Hückel

La théorie moderne des solutions d'électrolytes, dont les principes fondamentaux furent formulés en 1923 par Debye et Hückel, est née de la tentative d'apporter des perfectionnements à la théorie de Ghosh.

Debye et Hückel ont adopté l'idée principale de Ghosh sur la disposition des ions dans la solution, qui rappellerait la manière dont ils sont arrangés dans le cristal. Pourtant, l'agitation thermique fait que les ions se disposent dans les solutions autour d'un certain ion central de façon à prendre l'aspect d'une sphère. Comme le mouvement de translation prédomine en solution (et non point le mouvement oscillatoire comme c'est le cas des cristaux), les ions qui constituent la sphère entourant l'ion central changent sans cesse de places avec d'autres ions. La sphère statistique de ce genre s'appelle *atmosphère ionique*. Tous les ions de la solution sont équivalents,

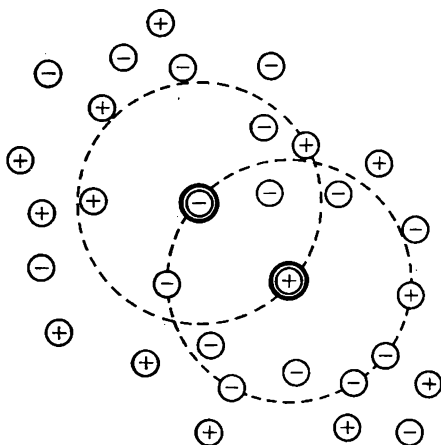


Fig. 5. Modèle de l'atmosphère ionique selon Debye et Hückel

chacun d'eux est entouré d'une atmosphère ionique et, en même temps, chaque ion central entre dans la composition de l'atmosphère ionique d'un autre ion quelconque (fig. 5). L'existence des atmosphères ioniques constitue précisément ce caractère distinctif qui, selon Debye et Hückel, fait la différence entre les solutions réelles d'électrolytes et les solutions idéales. Pour cette raison, l'énergie d'interaction supplémentaire G^* des ions, mise en jeu dans les solutions réelles, doit traduire l'effet de l'action globale des atmosphères ioniques sur les ions centraux. Le calcul des coefficients d'activité se ramène à trouver le moyen de traduire cette énergie par l'intermédiaire des caractéristiques directement déterminables des solutions.

2.3.2.2. Calcul de l'énergie d'interaction interionique et des coefficients d'activité

L'énergie provenant de l'atmosphère ionique est de nature électrique, aussi doit-elle être fonction de la densité de la charge électrique et du potentiel, engendrés tous les deux par l'atmosphère ionique. Cette dernière étant une association statistique, on peut faire abstraction de la distribution discrète des charges et recourir à l'équation de Poisson en vue d'établir un rapport entre la densité moyenne ρ de la charge et la valeur moyenne ψ du potentiel, qui lui correspond :

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi}{D}\rho, \tag{2.31}$$

où D = la constante diélectrique

∇^2 = l'opérateur laplacien, exprimable en coordonnées rectangulaires :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{2.32}$$

Dans l'équation de Poisson figurent deux grandeurs inconnues: ρ et ψ. Afin de pouvoir les déterminer, on doit disposer d'une seconde équation mettant en rapport ces deux variables. Debye et Hückel ont obtenu l'équation requise en procédant de la manière suivante.

Posons le volume de la solution égal à V, le nombre total des ions de la première espèce égal à N_1, de la deuxième, à N_2, de l'i-ième, à N_i et de la dernière, à N_k, et leurs charges respectives égales à ez_1, ez_2, ez_i et ez_k. Les nombres des charges des ions positifs et négatifs de l'électrolyte étant égaux, on a

$$\sum N_i e z_i = 0 \text{ et } \sum N_i z_i = 0. \tag{2.33}$$

Le principe d'électroneutralité est valable non seulement pour la solution dans son ensemble mais aussi pour toute portion de son volume, suffisamment grande comparativement à la taille d'un ion.

Si l'on choisit un volume de solution égal à l'unité, on aura

$$\sum n_i e z_i = 0 \text{ et } \sum n_i z_i = 0, \tag{2.34}$$

où n_i est le nombre des ions de l'espèce i par unité de volume. Toutefois, la charge d'un certain élément de volume dV, situé au voisinage d'un ion quelconque et se déplaçant conjointement avec cet ion par suite de l'agitation thermique au sein de la solution (fig. 6), sera

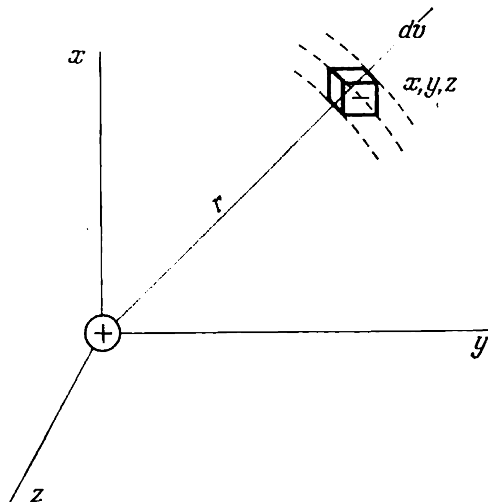


Fig. 6. Répartition des charges dans le champ de l'ion central (schéma)

différente de zéro en raison de l'existence de l'atmosphère ionique. Si l'ion central, situé à l'origine des coordonnées, est chargé positivement, l'élément de volume dV portera une charge négative excédentaire. Tout en supposant que le principe de Boltzmann soit valable pour la distribution des ions dans la solution et que les forces s'exerçant entre ions soient de nature électrostatique, on pourra exprimer le nombre d'ions négatifs présents dans l'élément de volume dV de la manière suivante

$$dn_- = n_- e^{\frac{ez_-}{kT}\psi} dV,$$

et le nombre d'ions positifs,

$$dn_+ = n_+ e^{-\frac{ez_+}{kT}\psi} dV.$$

La charge de l'élément de volume sera égale à

$$\left(ez_- n_- e^{\frac{ez_-}{kT}\psi} - ez_+ n_+ e^{-\frac{ez_+}{kT}\psi}\right) dV,$$

et la densité de charge, à

$$ez_-n_-e^{\frac{ez_-}{kT}\psi} - ez_+n_+e^{-\frac{ez_+}{kT}\psi}.$$

En considérant que la solution contient différentes espèces ioniques et en attribuant à z_i le signe correspondant à la charge de l'ion, on peut écrire:

$$\rho = \sum ez_in_ie^{-\frac{ez_i}{kT}\psi}. \qquad (2.35)$$

L'introduction dans l'équation de Poisson de la valeur de ρ tirée de l'expression (2.35) donne

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi}{D}e\sum z_in_ie^{-\frac{ez_i}{kT}\psi}. \qquad (2.36)$$

L'équation (2.36), sous sa forme générale, est difficile à résoudre. Afin de la simplifier, Debye et Hückel ont admis que $ez_1\psi \ll kT$, c.-à-d. que l'interaction électrostatique est faible par rapport à l'énergie thermique. Après avoir développé la fonction exponentielle en série

$$e^{-\frac{ez_i}{kT}\psi} = 1 - \frac{ez_i}{kT}\psi + \frac{1}{2!}\left(\frac{ez_i}{kT}\psi\right)^2 \dots, \qquad (2.37)$$

ils se sont bornés à ses deux premiers termes, obtenant pour ρ l'équation suivante:

$$\rho = \sum ez_in_i - \frac{e^2}{kT}\sum z_i^2n_i\psi. \qquad (2.38)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (2.38) est, selon le principe d'électroneutralité, égal à zéro, d'où l'on tire

$$\rho = -\frac{e^2}{kT}\sum z_i^2n_i\psi$$

et, partant,

$$\nabla^2\psi = \frac{4\pi e^2}{DkT}\sum z_i^2n_i\psi \qquad (2.39)$$

ou

$$\nabla^2\psi = \chi^2\psi, \qquad (2.40)$$

si l'on introduit une symbole

$$\chi = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DkT}\sum z_i^2n_i}. \qquad (2.41)$$

La grandeur χ, et plus précisément $1/\chi$, joue un grand rôle dans la théorie des solutions d'électrolytes, ainsi qu'il sera démontré plus loin. Compte tenu de la symétrie sphérique de l'atmosphère ionique,

on peut écrire au lieu de $\nabla^2\psi$

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) \tag{2.42}$$

et, en substituant cette valeur de $\nabla^2\psi$ dans l'équation (2.42), obtenir

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)=\chi^2\psi, \tag{2.43}$$

où r est la distance entre l'ion central et l'endroit de détermination du potentiel ψ.

La résolution générale de cette équation différentielle se présentera comme

$$\psi=A_1\frac{e^{-\chi r}}{r}+A_2\frac{e^{\chi r}}{r}. \tag{2.44}$$

Les constantes d'intégration A_1 et A_2 sont déterminables à partir des conditions aux limites. Comme il découle des lois fondamentales de l'électrostatique, à $r\to\infty$ on a $\psi\to 0$, ce qui constitue une première condition aux limites. Cette condition est remplie au cas où $A_2=0$, car autrement, avec l'éloignement par rapport à l'ion central, ψ tendra à l'infini ($e^{\chi r}$ est une grandeur d'un ordre supérieur à celui de r). Par conséquent, compte tenu de ce que $A_2=0$, on peut écrire au lieu de (2.44):

$$\psi=A_1\frac{e^{-\chi r}}{r}. \tag{2.45}$$

Afin de trouver la constante d'intégration A_1, la théorie de Debye-Hückel prévoit, en première approximation, que les ions sont identifiables à des points matériels possédant une certaine charge. Dans ce cas, pour $r\to 0$, le potentiel ψ doit tendre au potentiel de l'ion même ψ_i, soit

$$\psi_{r\to 0}=\psi_i=\frac{ez_i}{Dr}, \tag{2.46}$$

ce qui constitue une deuxième condition aux limites. Si l'on développe $e^{-\chi r}$ en série, on aura

$$\psi=A_1\frac{e^{-\chi r}}{r}=A_1\frac{1}{r}\left(1-\chi r+\frac{1}{2!}(\chi r)^2-\ \ldots\right).$$

Pour $r\to 0$, tous les termes de la série sont négligeables comparativement à l'unité. On a alors

$$\psi_{r\to 0}\to\psi_i=A_1\frac{1}{r}$$

et, partant,

$$A_1=\frac{ez_i}{D}, \tag{2.47}$$

d'où il s'ensuit, aussi bien qu'il ressort de (2.45), que

$$\psi = \frac{ez_i}{Dr} e^{\ \chi r}. \qquad (2.48)$$

La grandeur ψ figurant dans l'équation (2.48) représente la valeur moyenne du potentiel au point r, potentiel engendré par l'atmosphère ionique et l'ion central. Les solutions réelles ont pour potentiel spécifique celui de l'atmosphère ionique ψ_{ia} qui, conformément à la règle de superposition des potentiels, s'avère être la différence entre ψ et ψ_i:

$$\psi_{ia} = \psi - \psi_i = \frac{ez_i}{Dr}(e^{-\chi r} - 1)$$

Afin de pouvoir calculer l'énergie d'interaction, il est nécessaire de déterminer le potentiel de l'atmosphère ionique dans le point où se trouve l'ion central, c.-à-d. trouver la valeur limite de ψ_{ia} pour $r \to 0$. On peut y parvenir en recourant au même procédé, c.-à-d. en développant la fonction exponentielle en série et en négligeant les termes supérieurs du développement:

$$\psi_{ia_{r \to 0}} \to \psi' = -\frac{ez_i}{D}\chi. \qquad (2.49)$$

En conformité avec l'équation (2.49), on peut considérer la grandeur ψ' comme un potentiel créé dans le point où se trouve l'ion central par un autre ion de signe contraire, situé de l'ion central à la distance de $1/\chi$. La grandeur $1/\chi$ s'appelle *épaisseur de l'atmosphère ionique.* Etant donné que le potentiel est engendré non point par un ion unique mais par l'ensemble de l'atmosphère ionique, il est permis d'identifier $1/\chi$ au rayon de l'atmosphère ionique. La quantité χ, et par voie de conséquence la grandeur $1/\chi$, peut être calculée d'après l'équation (2.41).

Comme il a été déjà signalé, la théorie de Debye-Hückel prévoit en première approximation que l'énergie d'interaction interionique est d'origine électrostatique. De ce fait, l'énergie d'interaction entre ions peut être définie comme l'énergie de chargement de l'ion central dans le champ électrique engendré par l'atmosphère ionique. On sait que l'énergie de chargement d'une particule à partir de zéro jusqu'à une charge q dans un champ d'intensité ψ est égale à

$$\int_0^q \psi\, dq = \frac{1}{C} \int_0^q q\, dq = \frac{1}{2}\frac{q^2}{C} = \frac{1}{2} q\psi \qquad (2.50)$$

étant donné que $q = C\psi$, où C est la capacité électrique.

La substitution, dans l'équation (2.50), de la valeur de la charge de l'ion central à q, et de la valeur de ψ' tirée de l'équation (2.49) à ψ, conduit à l'expression suivante qui donne l'énergie de chargement, égale à l'énergie d'interaction de l'ion avec l'atmosphère

ionique:

$$g_i^* = -\frac{ez_i}{2}\left(\frac{ez_i}{D}\chi\right) = -\frac{e^2z_i^2}{2D}\chi. \qquad (2.51)$$

L'expression (2.51), combinée à (2.30), donne pour le coefficient d'activité

$$\ln f_i = -\frac{e^2z_i^2}{2DkT}\chi. \qquad (2.52)$$

L'introduction dans (2.52) de la valeur de χ provenant de l'équation (2.41) conduit à

$$\ln f_i = -\frac{e^3z_i^2}{(DkT)^{3/2}}(\pi\sum n_iz_i^2)^{1/2}. \qquad (2.53)$$

Afin de pouvoir passer de l'expression de la composition d'une solution par le nombre de particules contenues dans une unité de volume à la concentration en mole/l, il faut remplacer la quantité n_i par $C_iN_A/1000$. Cette substitution permet d'obtenir la formule suivante pour le coefficient d'activité des ions de l'espèce i *:

$$\ln f_i = -\frac{e^3z_i^2}{(DkT)^{3/2}}\left(\frac{\pi N_A\sum c_iz_i^2}{1000}\right)^{1/2}. \qquad (2.54)$$

Dans la plupart des cas, outre le coefficient d'activité f_i d'une espèce ionique donnée, il faut connaître le coefficient d'activité moyen $f_\pm$ de l'électrolyte, d'autant plus que les données expérimentales permettent justement de trouver cette grandeur, et non f_i. L'expression pour le coefficient d'activité moyen $f_\pm$ peut être obtenue à partir de (2.54) si l'on prend en considération que

$$\ln f_\pm = \frac{1}{\nu}\sum \nu_i \ln f_i,$$

où ν est le nombre d'ions fournis par la dissociation d'une molécule d'électrolyte; en plus $\nu = \sum\nu_i$. Cette expression s'écrit comme suit:

$$\ln f_\pm = -\frac{1}{\nu}\sum \nu_i e^3 z_i^2\left(\frac{\pi N_A}{1000\,(DkT)^3}\right)^{1/2}\left(\sum c_iz_i^2\right)^{1/2}. \qquad (2.55)$$

On peut transformer l'équation (2.55) de façon à passer des logarithmes naturels aux logarithmes décimaux, en y introduisant la force ionique $J = {}^1/_2\Sigma c_iz_i^2$ et en réunissant toutes les grandeurs indépendantes de la concentration en une constante générale h:

$$\lg f_\pm = -h\sqrt{J}, \qquad (2.56)$$

où

$$h = 1{,}823\cdot 10^6\,\frac{1}{\nu}\sum \nu_iz_i^2\,(DT)^{-3/2}. \qquad (2.57)$$

* Ici et dans la suite on négligera la différence entre les trois modes d'expression du coefficient d'activité, ce qui est parfaitement possible pour les solutions diluées.

Pour un électrolyte binaire se dissociant en ions ayant les charges z_- et z_+, on déduit en partant des équations (2.56) et (2.57):

$$\lg f_{\pm} = -1{,}823 \cdot 10^6 \, | z_+ z_- | \, (DT)^{-3/2} \sqrt{J}, \tag{2.58}$$

et pour un électrolyte binaire du type 1-1 on trouve

$$\lg f_{\pm} = -1{,}823 \cdot 10^6 \, (DT)^{-3/2} \sqrt{J}. \tag{2.59}$$

A la température de chambre (25 °C) et à une constante diélectrique de la solution égale à celle de l'eau ($D = 78{,}3$), la formule correspondant à la première approximation de la théorie de Debye et Hückel

$$\lg f_{\pm} = -0{,}51 \sqrt{c} \tag{2.60}$$

sera valable pour le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte 1-1.

2.3.2.3. Confrontation de la théorie de Debye et Hückel avec l'expérience

La théorie de Debye et Hückel permet d'obtenir pour le coefficient d'activité une équation similaire à celle qui a été trouvée de façon empirique pour les solutions diluées d'électrolytes. La théorie est donc en accord qualitatif avec l'expérience. Au cours de l'élaboration de cette théorie on a admis quelques hypothèses. Il est utile d'étudier ces hypothèses avant de procéder à la confrontation quantitative de la théorie envisagée avec l'expérience.

1° La quantité d'ions présents dans la solution peut être déterminée à partir de la concentration d'électrolyte fournie par l'analyse, car l'électrolyte est considéré comme étant totalement dissocié ($\alpha = 1$). Pour cette raison, la théorie de Debye et Hückel est parfois appelée *théorie de la dissociation totale.* Il est cependant possible d'étendre cette théorie aux cas où $\alpha \neq 1$. En effet, après avoir déterminé à partir de l'intensité d'absorption de lumière la valeur du degré de dissociation dans une solution d'un électrolyte faible, on est en mesure de trouver la concentration réelle de ses ions, et ensuite, d'après l'équation (2.60), aussi le coefficient d'activité moyen.

2° La distribution des ions autour d'un ion central quelconque est soumise aux lois de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann. On ignore si d'un point de vue physique la statistique classique est applicable, et dans quelle mesure, à une association d'ions. Et de fait la théorie de Debye-Hückel prévoit un autre type de répartition, différent de la répartition de Boltzmann. D'après cette théorie, après avoir développé la fonction exponentielle en série, on rejette tous les termes du développement à l'exception du premier (cas des électrolytes asymétriques) ou à l'exception des deux premiers (cas des électrolytes symétriques). Cette fonction de la répar-

tition peut s'écrire

$$n_i(z_i e\psi) = n_i\left(1 - \frac{ez_i}{kT}\psi\right). \qquad (2.61)$$

Il y eut des tentatives pour utiliser d'autres fonctions de la répartition. Toutefois, elles n'ont pas trouvé de larges applications, car, n'améliorant pas de façon appréciable la précision des calculs, elles les compliquaient mathématiquement. La mise en œuvre de l'équation (2.61) au lieu de la formule de Boltzmann implique l'hypothèse que $z_i e\psi/kT < 1$. Plus la concentration et la charge des ions sont basses, plus cette inégalité est justifiée.

3° On peut négliger les dimensions propres des ions face aux distances qui les séparent et au volume total de la solution. De cette manière, les ions se trouvent identifiés à des points matériels, de sorte que toutes leurs propriétés se ramènent à la valeur de la charge. Cette hypothèse ne se justifie que pour les solutions diluées. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration, l'erreur va croissant et risque de fausser d'une façon peu négligeable les résultats des calculs.

4° L'interaction interionique est limitée aux forces coulombiennes. La superposition des forces électrostatiques à celles de l'agitation thermique a pour effet une distribution des ions en solutions, caractérisée par une atmosphère ionique sphérique. Cette hypothèse n'est à son tour valable que pour les solutions diluées. Avec l'augmentation de la concentration, la distance moyenne entre ions se voit diminuer et, concurremment avec les forces électrostatiques, on voit apparaître d'autres forces, s'exerçant à des distances plus courtes. Il s'agit en premier lieu des forces de Van der Waals. La notion d'atmosphère ionique doit elle aussi être modifiée dans ce cas, puisque l'on voit apparaître la nécessité de tenir compte de l'interaction, non seulement entre un ion donné et son entourage, mais aussi entre deux ions avoisinants quelconques. Avec l'augmentation de la concentration et des charges des ions, les dimensions de l'atmosphère ionique deviennent, comme il ressort du *Tableau 7*, commensurables avec celles des ions, ce qui est en désaccord avec la notion d'atmosphère ionique.

5° La constante diélectrique, qui est une macropropriété du système, peut rendre des services dans la mise au point d'une théorie de la structure moléculaire des solutions. Lors des calculs on adopte conventionnellement que les constantes diélectriques de la solution et du solvant pur sont égales. Cette hypothèse est valable dans le cas des solutions diluées. S'il s'agit des solutions plus concentrées, il est nécessaire de prendre en considération la variation de la constante diélectrique avec la concentration de l'électrolyte et ne pas perdre de vue que la mise en jeu d'une valeur moyenne de la constante diélectrique ne sera pas tout à fait rigoureuse.

De cette manière, toutes les admissions faites par Debye et Hückel limitent leur théorie aux solutions diluées des électrolytes fournissant par dissociation des ions à basse valence. Les équations (2.52) à

Tableau 7

Epaisseur de l'atmosphère ionique pour différents types d'électrolytes, en tant que la fonction de leur concentration

(l'eau est utilisée comme solvant, $t = 25$ °C)

Type d'électrolyte	Epaisseur de l'atmosphère ionique (en Å) pour une concentration de		
	0,001 mole/l	0,01 mole/l	0,1 mole/l
1-1	96,4	30,5	9,64
1-2 et 2-1	55,8	19,3	5,58
2-2	48,2	15,3	4,82
1-3 et 3-1	39,4	13,6	3,94

(2.56) et (2.58) à (2.60) correspondent à ce cas extrême et traduisent ce qu'on appelle *loi limite de Debye-Hückel* ou première approximation de la théorie de Debye-Hückel.

La loi limite de Debye-Hückel fournit des valeurs justes pour les coefficients d'activité des électrolytes du type 1-1 (cas du chlorure de sodium), surtout dans des solutions fortement diluées (*Tableau 8*). Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration, la convergence entre la théorie et l'expérience se trouve compromise. Pour un électrolyte du type 2-2 (cas du sulfate de zinc) on observe, dès les concentrations les plus faibles, la divergence entre les valeurs calculées et expérimentales des coefficients d'activité (v. les figures 3 et 4). C'est ainsi qu'à la concentration de 0,01 mole/l l'écart dépasse 30 %.

Tableau 8

Confrontation des valeurs expérimentales et calculées des coefficients d'activité pour les solutions de NaCl et de $ZnSO_4$

(l'eau est utilisée comme solvant, $t = 25$ °C)

Concentration, mole/l	NaCl		$ZnSO_4$	
	$f_{\pm(exp)}$	$f_{\pm(théor)}$	$f_{\pm(exp)}$	$f_{\pm(théor)}$
0,0003	0,975	0,971	—	—
0,0005	—	—	0,780	0,863
0,001	0,965	0,954	0,700	0,812
0,002	0,952	0,946	0,608	0,745
0,01	0,906	0,840	0,387	0,517

Les valeurs expérimentales et calculées de la pente des droites $\lg f_{\pm} - \sqrt{J}$, se rapportant aux solutions diluées d'électrolytes dans les mélanges eau-éthanol, sont présentées au *Tableau 9*. Cette fois aussi la divergence entre la théorie et l'expérience va augmentant à mesure que s'accroissent les forces d'interaction entre ions, c.-à-d. avec l'accroissement des charges des ions et le décroissement de la constante diélectrique du solvant.

Tableau 9

Valeurs expérimentales et calculées de la pente des droites $\lg f_{\pm} - \sqrt{J}$ pour différents types d'électrolytes

(un mélange eau-éthanol est utilisé comme solvant, $t = 25$ °C)

D du solvant	1-1		1-2		3-1	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
78,8	0,50	0,50	1,40	1,08	1,52	1,51
54,0	0,89	0,89	1,74	1,76	4,00	2,65
41,0	1,31	1,32	2,74	2,65	6,10	3,98
33,8	1,90	1,80	—	—	—	—

2.3.2.4. Développement ultérieur de la théorie de Debye et Hückel

La première tentative d'améliorer la théorie de Debye et Hückel ainsi que d'étendre le domaine de ses applications a été entreprise par les auteurs eux-mêmes. En énonçant la « *deuxième approximation* » de leur théorie, ils ont rejeté la théorie selon laquelle les ions étaient des points matériels (hypothèse 3) et ont essayé de prendre en considération les dimensions finies des ions, en attribuant à tout électrolyte un certain diamètre moyen a (il y a lieu de noter que dans ce cas l'hypothèse 4 subit elle aussi des modifications). En attribuant aux ions une taille déterminée, Debye et Hückel ont fait entrer en ligne de compte l'existence de forces d'origine non coulombienne qui empêchent le rapprochement des ions de signes contraires à une distance inférieure à une certaine longueur, cette dernière étant fonction de la nature de l'électrolyte.

En deuxième approximation, le coefficient d'activité de l'espèce ionique i, après avoir subi des transformations similaires à celles qui ont eu lieu lors de la déduction de la loi limite, est décrit par l'équation

$$\ln f_i = -\frac{e^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1 + a\chi} \tag{2.62}$$

ou

$$\lg f_i = -\frac{h\sqrt{J}}{1 + ab\sqrt{J}}, \tag{2.63}$$

où $b = \chi/\sqrt{J}$, alors que h conserve la même valeur. Quant au coefficient d'activité moyen d'un électrolyte se dissociant en ν ions dont ν_+ possèdent une valence z_+ et ν_-, une valence z_-, la deuxième approximation de la théorie de Debye-Hückel donne l'équation

$$\ln f_{\pm} = -\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} \cdot \frac{e^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1+a\chi} = -\frac{|z_+ z_-| e^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1+a\chi}. \quad (2.64)$$

Toutes les équations de la deuxième approximation diffèrent des équations correspondantes de la première approximation d'un facteur

$$\frac{1}{1+a\chi}.$$

Par son sens physique, la grandeur χ dépend, non seulement de la nature de l'électrolyte dont le coefficient d'activité moyen est à calculer, mais aussi de la nature des autres électrolytes présents dans la solution, puisque tous les ions d'une solution participent à la formation de l'atmosphère ionique. Pour cette raison, les rayons cristallochimiques des corps individuels ne peuvent être utilisés pour la détermination du diamètre ionique moyen a de l'électrolyte; on le trouve par voie expérimentale. Il s'ensuit que les équations de la deuxième approximation, à la différence de celles de la première, comportent une constante empirique.

LaMer et ses collaborateurs ont réussi à obtenir un meilleur accord avec l'expérience. Tout en conservant les hypothèses faites par Debye et Hückel dans l'énoncé de leur deuxième approximation, ils ont donné une solution mathématique plus exacte de l'équation différentielle principale. Ils ont démontré que si l'on prend en considération un nombre supérieur à deux de termes de développement en série de la fonction exponentielle $e^{-(ez_i/kT)\psi}$, l'équation traduisant le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte binaire se mettra sous la forme

$$\ln f_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| e^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1+a\chi} + \sum R_n. \quad (2.65)$$

L'équation (2.65) diffère de (2.62) et (2.64) par la présence d'un terme $\sum R_n$ qui est la somme des termes de la série, du troisième au cinquième ou sixième. En prenant en considération les termes de développement supplémentaires, on renonce partiellement à l'hypothèse selon laquelle $ez_i\psi \ll kT$. Ici l'énergie d'interaction interionique est déjà commensurable en valeur absolue avec l'énergie d'agitation thermique des ions, bien qu'elle continue à être inférieure à cette dernière; ce facteur doit étendre le domaine d'applications de la théorie. Comme il ressort des données expérimentales résumées dans le *Tableau 10*, l'équation (2.65) permet d'utiliser une même valeur positive du diamètre effectif moyen a pour le

calcul de $f_\pm$, alors qu'en deuxième approximation de la théorie de Debye et Hückel le diamètre a n'est point une grandeur constante — il peut même être négatif — ce qui est contraire à son sens physique.

Tableau 10

Valeurs de la constante a dans les équations (2.62) et (2.65) pour lesquelles la valeur calculée du coefficient d'activité moyen de $ZnSO_4$ coïncide avec la valeur expérimentale, $t = 25$ °C

c	$f_\pm$	a (2.62)	a (2.65)
0,0005	0,780	—11,01	3,64
0,001	0,700	—8,22	3,68
0,002	0,608	—5,33	3,65
0,005	0,477	—2,33	3,64
0,01	0,387	—0,31	3,62

L'inconvénient de la formule de LaMer réside dans la complexité du calcul de la somme $\sum R_n$. Afin de faciliter le calcul, on a composé des tables spéciales contenant les valeurs de R pour différents n, a et χ. Etant donné que la somme des deux premiers termes de la série décroissante est toujours supérieure à la somme des trois ou quatre termes suivants, on a

$$\frac{|z_+z_-|\,e^2}{2DkT}\cdot\frac{\chi}{1+a\chi} > \sum R_n,$$

si bien que d'après la formule (2.65) il n'est pas non plus possible d'obtenir les valeurs du coefficient d'activité moyen $f_\pm$ supérieures à l'unité, ce qui ne permet pas de l'utiliser en cas de solutions concentrées.

2.3.2.5. Formules semi-empiriques pour le calcul des coefficients d'activité

Certains chercheurs ont émis l'hypothèse que lors du rapprochement de deux ions de signes contraires on voit apparaître la possibilité de formation de *doublets* (*paires*) *ioniques*. A la différence des molécules, les paires d'ions sont maintenues ensemble par les forces coulombiennes seulement. La théorie de Debye et Hückel ne tient pas compte de la probabilité de formation de doublets ioniques, ni de complexes ioniques à structure plus évoluée. C'est là une des causes de la divergence entre cette théorie et l'expérience. Le degré

d'association des ions en doublets a été calculé et confronté avec les données expérimentales. Les résultats de cette confrontation ont mis en évidence que l'association ionique joue effectivement un rôle considérable, surtout dans les solvants à basse constante diélectrique.

Hückel a essayé de déterminer la variation de la constante diélectrique avec la concentration de la solution. Tout en maintenant les principes fondamentaux de la seconde approximation de la théorie — les dimensions finies des ions, l'abstraction que l'on fait de tous les termes du développement en série de la fonction exponentielle, hormis le terme de premier ordre — Hückel a supposé que l'accroissement de concentration de la solution fait diminuer la constante diélectrique. Le décroissement de celle-ci est dû à l'orientation des dipôles du solvant disposés autour des ions, la conséquence en étant une atténuation de leur réaction à l'effet produit par le champ extérieur. Bien que l'hypothèse soit physiquement plausible, la déduction de l'équation traduisant le coefficient d'activité qu'a effectuée Hückel, ne saurait être considérée comme suffisamment rigoureuse. Ceci tient entre autres au fait que la diminution de la constante diélectrique et l'accroissement des forces d'interaction entre ions, qui en résulte, rendent encore moins justifiable l'hypothèse selon laquelle $ez_i\psi \ll \mathrm{k}T$. L'équation déduite par Hückel est fort compliquée, mais il est possible de lui en substituer une autre, plus simple:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{h\,|z_+z_-|\,\sqrt{J}}{1+A\sqrt{J}} + BJ, \tag{2.66}$$

où A et B sont des constantes empiriques. Un choix judicieux des valeurs de A et B permet de mettre la formule de Hückel (2.66) en parfait accord avec l'expérience et la rend toute indiquée pour des calculs empiriques. La formule de Hückel permet d'obtenir des valeurs positives de $\lg f_{\pm}$ dans le domaine des hautes forces ioniques où le produit BJ sera supérieur au premier terme de l'addition. Cette particularité offre la possibilité de l'utiliser pour des concentrations élevées.

En cas de décroissement progressif de la force ionique la formule de Hückel devient d'abord celle de Debye et Hückel en seconde approximation (mais non point celle de LaMer), puis la loi limite de Debye et Hückel. S'il s'agit des calculs pratiques, on a intérêt à mettre en œuvre, outre la formule de Hückel, les équations semi-empiriques suivantes:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{h\,|z_+z_-|\,\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} \tag{2.67}$$

et

$$\lg f_{\pm} = -\frac{h\,|z_+z_-|\,\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} + BJ. \tag{2.68}$$

De cette manière, au cours de l'évolution de la théorie des solutions sur la base des concepts de Debye et Hückel on s'est trouvé dans l'obligation de recourir à diverses équations semi-empiriques dans tous les cas où la concentration d'électrolyte est élevée. La déduction des équations théoriques applicables dans un domaine étendu des concentrations nécessite l'élaboration de théories perfectionnées sur la structure moléculaire des électrolytes et sur la nature des forces qui, concurremment avec les forces coulombiennes et celles de l'agitation thermique, se manifestent entre toutes les particules de la solution.

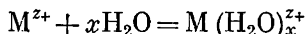
CHAPITRE III

SOLVATATION ET HYDRATATION DES IONS

3.1. Chaleurs empiriques d'hydratation des électrolytes

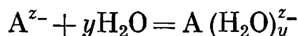
L'effet thermique produit par la dissolution d'une molécule-gramme d'un corps s'appelle *chaleur de dissolution* $\bar{Q}_L$. Les chaleurs de dissolution sont généralement peu élevées et peuvent être aussi bien positives que négatives. Compte tenu de ce que les ions en solution se déplacent indépendamment l'un de l'autre et se comportent comme des entités autonomes, il est permis de supposer que pendant la dissolution il y ait rupture des liaisons entre ions dans les molécules ou dans le réseau cristallin. L'énergie de rupture de liaisons dans la molécule et l'énergie du réseau ont une valeur absolue considérable. Le fait même que les chaleurs de dissolution sont faibles montre donc que la réaction elle-même est génératrice de l'énergie U_g requise pour la destruction du réseau cristallin.

Cette énergie ne se prête pas à la mesure expérimentale. Néanmoins, la valeur en est estimée avec suffisamment de précision par des méthodes indirectes. Selon les théories universellement adoptées à l'heure actuelle et fondées sur les recherches de Kabloukov, l'énergie assurant la rupture de liaisons dans les molécules d'un électrolyte se dégage lors de l'interaction des ions qui le constituent avec les particules du solvant, c.-à-d. par suite du phénomène de solvatation ou d'hydratation des ions. Cette énergie n'est autre que la variation du potentiel thermodynamique, survenant lors du déroulement des réactions



$$M^{z+} + xH_2O = M(H_2O)_x^{z+}$$

et

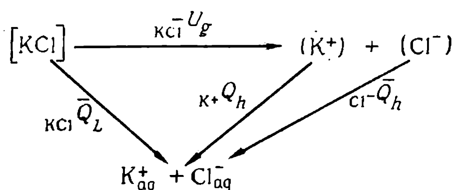


$$A^{z-} + yH_2O = A(H_2O)_y^{z-}$$

qui donnent naissance à des ions hydratés. En cas de solutions non aqueuses, on observe des processus similaires, à cette différence près qu'ils aboutissent à la formation d'ions solvatés. Les effets énergétiques des réactions de ce genre sont appelés, sur la proposition de Fajans, *énergies d'hydratation* $-\Delta G_h = U_h$ ou *de solvatation* $-\Delta G_s = U_s$, alors que les effets thermiques qui leur correspondent sont dits *chaleurs d'hydratation* $-\Delta H_h = \bar{Q}_h$ ou de solvatation

$-\Delta H_s = \overline{Q}_s$. Les chaleurs d'hydratation ont été calculées pour la première fois par Haber et Born à l'aide des cycles basés sur la loi thermochimique bien connue de Hess.

La mise en œuvre de cette méthode peut être illustrée à partir de l'exemple de la détermination de la chaleur d'hydratation du chlorure de potassium. Selon la première voie du cycle, une molécule-gramme de chlorure de potassium cristallin subit la dégradation pour donner des ions gazeux libres potassium et chlore; cette transformation absorbe une énergie du réseau ${}_{\mathrm{KCl}}U_g$. Les ions ainsi engendrés passent dans le solvant où ils forment une solution de chlorure de potassium. Il se dégage en l'occurrence une quantité de chaleur égale aux chaleurs d'hydratation réunies de l'ion potassium ${}_{\mathrm{K}^+}\overline{Q}_h$ et de l'ion chlore ${}_{\mathrm{Cl}^-}\overline{Q}_h$. Selon la seconde voie, une molécule-gramme de chlorure de potassium cristallin passe directement dans le même volume de solvant que dans le premier cas pour donner une solution de chlorure de potassium; ce processus produit un effet thermique ${}_{\mathrm{KCl}}\overline{Q}_{\mathrm{L}}$. Le cycle dans son ensemble s'écrit schématiquement comme suit:



Si l'on suppose que tous les stades du cycle s'effectuent d'une façon réversible et isotherme et que l'on y applique la loi de Hess, on aura

$$ {}_{\mathrm{K}^+}\overline{Q}_h + {}_{\mathrm{Cl}^-}\overline{Q}_h = {}_{\mathrm{KCl}}\overline{Q}_{\mathrm{L}} + {}_{\mathrm{KCl}}U_g. \qquad (3.1) $$

L'équation (3.1) permet de trouver la chaleur d'hydratation * si l'on connaît les chaleurs de dissolution et l'énergie du réseau.

A la différence de la chaleur de dissolution, l'énergie du réseau ne se prête pas à la détermination par voie expérimentale. La valeur de cette dernière est calculée d'après l'équation de Born

$$ U_g = N_A \frac{K_{\mathrm{M}} z^2 e^2}{r} \left(\frac{n-1}{n} \right), \qquad (3.2) $$

où K_{M} = la constante de Madelung, qui dépend de la disposition des ions positifs et négatifs dans le réseau les uns par

* Quand on met en œuvre l'équation (3.1), il faut tenir compte de ce qu'elle n'est pas tout à fait rigoureuse, car elle comporte, outre les chaleurs, l'énergie du réseau U_g.

rapport aux autres (ses valeurs sont connues pour différents types de réseaux cristallins)

r = la distance d'équilibre entre les ions de signes contraires dans le réseau considéré

n = un nombre caractérisant les forces de répulsion, qui oscille entre 5 et 12 (n peut être trouvé par voie expérimentale à partir des coefficients de compressibilité).

Le chercheur soviétique Kapoustinski a proposé des formules qui, bien que moins précises que la formule de Born, sont plus polyvalentes et ne nécessitent pas de calculs complexes liés à la détermination des valeurs de K_M et de n:

$$U_g = 256{,}1\nu \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-} \tag{3.3}$$

et

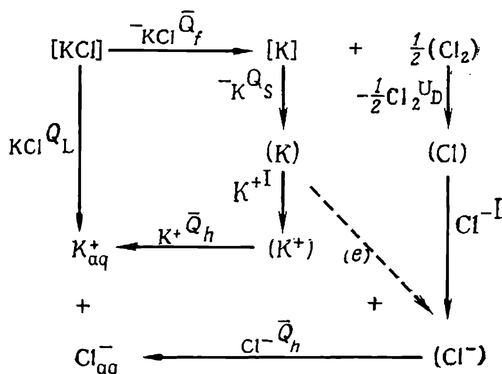
$$U_g = 287{,}2\nu \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_+ + r_-}\right), \tag{3.4}$$

où ν = le nombre d'ions dans une molécule d'un composé ionique

z_+ et z_- = les charges

r_+ et r_- = les rayons des ions positifs et négatifs (en Å).

Lors de la détermination de la chaleur d'hydratation on peut éviter le calcul de l'énergie du réseau si l'on recourt au cycle plus complexe qui va suivre:



Dans ce cycle, comme dans le cycle précédent, suivant la première voie une molécule-gramme de chlorure de potassium cristallin se dissout pour donner des ions potassium et chlore hydratés; il y a dégagement de chaleur de dissolution $_{KCl}\bar{Q}_L$. Suivant la seconde voie, une mole de [KCl] se transforme en potassium [K] solide et en chlore moléculaire gazeux (Cl_2), ce qui requiert une quantité de chaleur

équivalente à la chaleur de formation ${}_{KCl}\overline{Q}_f$ de KCl cristallin à partir des corps de départ dans leurs états standard. Le potassium solide se sublime ensuite et devient du potassium naissant gazeux (K) avec absorption d'une chaleur de sublimation ${}_{K}\overline{Q}_s$, alors que le chlore moléculaire gazeux se dissocie en atomes de chlore. (Cl), en absorbant une énergie de dissociation ${}_{Cl_2}U_D$. Le potassium naissant gazeux subit l'ionisation qui a pour effet la formation en phase gazeuse d'ions potassium (K^+) et d'électrons (e^-) et requiert une énergie correspondant au potentiel d'ionisation I_{K^+}. L'électron ainsi formé se fixe sur l'atome de chlore en le transformant en un ion chlore gazeux (Cl^-), avec dégagement d'une énergie caractérisant l'affinité du chlore à l'électron I_{Cl^-}. Les ions potassium

Tableau 11

Chaleurs d'hydratation de certains composés

Composé	$\overline{Q}_h$, kcal/mole	Composé	$\overline{Q}_h$, kcal/mole	Composé	$\overline{Q}_h$, kcal/mole	Composé	$\overline{Q}_h$, kcal/mole
LiF	229	LiCl	210	LiBr	203	LiI	192
NaF	202	NaCl	185	NaBr	177	NaI	166
KF	182	KCl	165	KBr	156	KI	146
MgF_2	671	$MgCl_2$	635	$MgBr_2$	613	MgI_2	598
BaF_2	442	$BaCl_2$	406	$BaBr_2$	390	BaI_2	369
AlF_3	1430	$AlCl_3$	1378	$AlBr_3$	1354	AlI_3	1222
HF	336	HCl	349	HBr	341	HI	330
LiOH	208	NaOH	182	KOH	162	CsOH	148

et chlore gazeux passent dans la solution pour donner des ions hydratés avec dégagement des énergies d'hydratation correspondantes. Le cycle fait ressortir que

$$ {}_{K^+}\overline{Q}_h + {}_{Cl^-}\overline{Q}_h = {}_{KCl}\overline{Q}_L + {}_{KCl}\overline{Q}_f + {}_{K}\overline{Q}_s + \frac{1}{2}\,{}_{Cl_2}U_D + {}_{K^+}I - {}_{Cl^-}I. \quad (3.5) $$

Les méthodes empiriques décrites ont permis la détermination des chaleurs d'hydratation de divers composés. Quelques-unes des données ainsi obtenues sont résumées au *Tableau 11*.

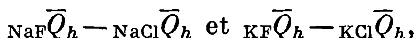
3.2. Chaleurs d'hydratation de certains ions

3.2.1. RELATION ENTRE LA CHALEUR D'HYDRATATION D'UN ION ET SES PROPRIÉTÉS

Les différences des chaleurs d'hydratation des électrolytes possédant un ion commun, telles que

$$ {}_{LiF}\overline{Q}_h - {}_{NaF}\overline{Q}_h \quad \text{et} \quad {}_{LiCl}\overline{Q}_h - {}_{NaCl}\overline{Q}_h $$

ou



$$ {}_{NaF}\overline{Q}_h - {}_{NaCl}\overline{Q}_h \quad \text{et} \quad {}_{KF}\overline{Q}_h - {}_{KCl}\overline{Q}_h, $$

varient peu d'un cas à l'autre (v. *Tableau 11*). On en déduit que les chaleurs d'hydratation des composés résultent de l'addition des chaleurs d'hydratation des ions formant ces composés.

Le *Tableau 11* fait ressortir que si, dans la série des hydroxydes de métaux alcalins, on pose l'énergie d'hydratation de l'ion césium égale à zéro, les valeurs des énergies relatives d'hydratation des cations augmenteront dans l'ordre de succession indiqué dans le *Tableau 12*.

Tableau 12

Variation de la chaleur relative d'hydratation des hydroxydes de métaux alcalins en fonction du rayon du cation

Propriétés	Ion			
	Cs^+	K^+	Na^+	Li^+
r (selon Goldschmidt), Å	1,65	1,83	0,98	0,68
$\overline{Q}_h$, kcal/ion-g	0,00	14	34	60

On obtient aussi des résultats analogues pour la chaleur d'hydratation des anions, tout en admettant que ${}_{I^-}\overline{Q}_h = 0$ (*Tableau 13*).

Tableau 13

Variation de la chaleur relative d'hydratation des halogénures de lithium en fonction du rayon de l'anion

Propriétés	Ion			
	I^-	Br^-	Cl^-	F^-
r (selon Goldschmidt), Å	2,20	1,96	1,81	1,33
$\overline{Q}_h$, kcal/ion-g	0,00	11	18	37

Les valeurs relatives des chaleurs d'hydratation ainsi obtenues montrent que la taille de l'ion joue un grand rôle dans le phénomène d'hydratation. En règle générale, dans une série d'ions ayant des propriétés analogues les chaleurs d'hydratation vont croissant avec la diminution de leurs rayons.

Tableau 14

Variation de la chaleur relative d'hydratation des halogénures de métaux en fonction de la charge cationique

Propriétés	Composé		
	LiCl	$MgCl_2$	$AgCl_3$
Charge du cation (z)	1	2	3
$\frac{1}{z}\overline{Q}_h$, kcal/ion-g	210	318	459

La confrontation des chaleurs d'hydratation des halogénures de métaux ayant des valences différentes fait ressortir que la chaleur d'hydratation va croissant avec l'augmentation de la charge ionique (*Tableau 14*).

3.2.2. CHALEURS D'HYDRATATION D'IONS EXPÉRIMENTALES

Les chaleurs d'hydratation d'ions individuels peuvent être obtenues directement à partir des valeurs expérimentales des chaleurs d'hydratation des composés, à l'aide de certaines hypothèses concernant la part de la chaleur d'hydratation totale à attribuer à chacun des ions. Les valeurs des chaleurs d'hydratation d'ions individuels, obtenues par cette méthode, s'appellent *valeurs expérimentales*, bien qu'elles soient plus ou moins arbitraires et ne se justifient que si les hypothèses avancées sont assez proches de la réalité. Pour cette raison, on ne saurait les considérer comme expérimentales, et leur comparaison avec les chaleurs d'hydratation calculées ne saurait autoriser à juger du degré de perfectionnement de telle ou telle méthode théorique.

Les principales méthodes connues de détermination des chaleurs d'hydratation expérimentales sont les suivantes.

On a supposé, en partant du fait que les valences comme les rayons cristallochimiques des ions K^+ et F^- sont égaux ($r_{K^+} = r_{F^-} = 1,33$ Å), que les chaleurs d'hydratation doivent elles aussi être égales pour eux et peuvent être obtenues par une simple division par deux de la chaleur d'hydratation expérimentale du fluorure de potassium. Cette supposition faite par Bernal et Fowler ne tient pas compte de la grande hydrophilité des anions qui fait que l'ion F^- doit avoir une part relativement plus grande de la chaleur d'hydratation globale.

Le chercheur soviétique Michtchenko a émis une proposition mieux fondée (1947) selon laquelle les chaleurs d'hydratation des

ions Cs^+ et I^- ayant des tailles inégales seraient égales. Le rayon de I^- est d'environ 0,55 Å supérieur à celui de l'ion césium. Selon Michtchenko, un rayon supérieur (comparativement à l'ion césium) et la réduction de la chaleur d'hydratation de l'ion iode qui en résulte doivent compenser l'hydrophilité de ce dernier (en tant qu'ion chargé négativement) et l'augmentation de la chaleur d'hydratation qui y est liée. Grâce à l'asymétrie de leurs dipôles, les molécules d'eau peuvent s'approcher plus des anions que des cations. Le facteur d'asymétrie déterminé sur la base de différents modèles de la molécule d'eau est compris entre 0,22 et 0,28 Å. Les distances minimales possibles entre les centres des ions positifs et négatifs de tailles identiques et le centre du dipôle d'eau doivent être différentes entre elles du double de cette valeur. La différence des rayons des ions iode et césium (0,55 Å) correspond à cette valeur et assure une compensation mutuelle des effets des deux facteurs — la taille des ions et leur caractère hydrophile.

Pour diviser les chaleurs d'hydratation globales en leurs composantes, on a proposé en outre des procédés d'extrapolation fondés sur la dépendance des chaleurs d'hydratation par rapport aux rayons ioniques. La méthode mise au point par le chercheur soviétique Izmaïlov (1960) présente le plus grand intérêt. On sait que les chaleurs d'hydratation globales des ions formant un composé donné, ainsi que les différences des chaleurs d'hydratation pour les ions d'un même signe peuvent être déterminées quantitativement à partir des données expérimentales. Etant donné qu'avec l'accroissement du rayon ionique r ou avec le décroissement de la grandeur inverse $1/r$ les chaleurs d'hydratation tendent vers zéro, la somme des chaleurs d'hydratation des ions des électrolytes renfermant un même cation M_1^+ et des anions différents A^- doit tendre, avec l'accroissement du rayon de l'anion, vers ${}_{M_1^+}\overline{Q}_h$, soit

$$\lim \left({}_{M_1^+}\overline{Q}_h + {}_{A^-}\overline{Q}_h\right)_{\frac{1}{r_{A^-}} \to 0} \to {}_{M_1^+}\overline{Q}_h.$$

La différence des chaleurs d'hydratation de deux cations tendra elle aussi vers cette même limite si le rayon de l'un d'eux (le second, par exemple) va croissant, soit

$$\lim \left({}_{M_1^+}\overline{Q}_h - {}_{M_2^+}\overline{Q}_h\right)_{\frac{1}{r_{M_2^+}} \to 0} \to {}_{M_1^+}\overline{Q}_h.$$

De cette manière, si l'on construit un graphique dans les coordonnées $({}_{M_1^+}\overline{Q}_h + {}_{A^-}\overline{Q}_h)$ ou $({}_{M_1^+}\overline{Q}_h - {}_{M_2^+}\overline{Q}_h)$ et $1/r$ et si l'on fait une extrapolation des courbes jusqu'à $1/r_{A^-} = 0$ ou jusqu'à $1/r_{M_2^+} = 0$, le segment obtenu sur l'axe des ordonnées doit correspondre à la valeur de ${}_{M_1^+}\overline{Q}_h$. La valeur moyenne des sommes et des différences

des chaleurs d'hydratation, c.-à-d. la quantité

$$_{M_1^+}\overline{Q}_h + \frac{_{A_-}\overline{Q}_h - _{M_2^+}\overline{Q}_h}{2},$$

doit également tendre dans la limite vers $_{M_1^+}\overline{Q}_h$ avec l'augmentation du rayon moyen du composé M_2A. La détermination de l'énergie d'hydratation de l'ion hydrogène selon cette méthode est montrée dans la figure 7.

Il y a lieu de noter que les valeurs des chaleurs et des énergies d'hydratation pour les ions individuels, obtenues par Michtchenko

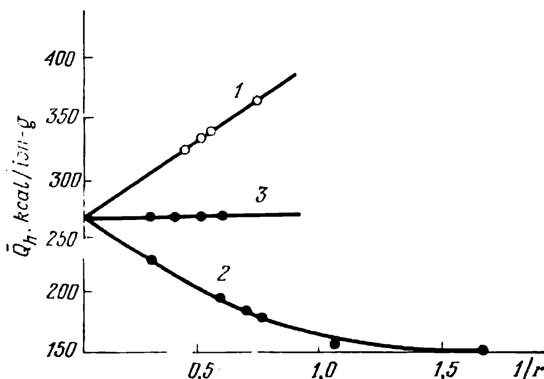


Fig. 7. Méthode de détermination de la chaleur (énergie) d'hydratation des ions hydrogène selon Izmaïlov:

1 — relation entre la chaleur globale d'hydratation des acides et le rayon anionique; 2 — dépendance de la différence entre les chaleurs d'hydratation des acides et de leurs sels vis-à-vis du rayon cationique du sel; 3 — dépendance de la valeur moyenne des sommes et des différences des chaleurs d'hydratation des acides et de leurs sels par rapport au rayon moyen r_m du cation et de l'anion du sel, le rayon moyen r_m étant déterminé à partir de la relation

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_{M_2^+}} + \frac{1}{r_{A^-}}\right)$$

et Izmaïlov, sont très proches, bien que leurs méthodes de division des chaleurs globales soient fondées sur des principes différents. C'est ce qui permet de considérer les chaleurs d'hydratation individuelles expérimentales, obtenues selon Michtchenko et Izmaïlov, comme plus fiables.

3.2.3. CALCUL DES CHALEURS D'HYDRATATION AVEC LA MÉTHODE DU MILIEU CONTINU

Une des premières tentatives de calculer théoriquement les chaleurs d'hydratation d'ions individuels est due à Born. Sa méthode de calcul repose sur la supposition que l'énergie de solvatation (d'hydratation) d'un ion doive être égale à la différence entre ses

énergies potentielles dans le vide U_V et en solution U_L:

$$U_s = U_V - U_L. \tag{3.6}$$

L'énergie d'un ion dans le vide est déterminée par la grandeur

$$U_V = \sum_{q=0}^{q=ze} \frac{q}{r}\, dq = \frac{z^2e^2}{2r},$$

où ze = la charge ionique
r = son rayon.
L'énergie de l'ion dans un milieu à constante diélectrique D est égale à

$$U_L = \sum_{q=0}^{q=ze} \frac{q}{rD}\, dq = \frac{z^2e^2}{2rD},$$

et l'énergie de solvatation rapportée à un ion-gramme sera

$$U_s = N_A \frac{z^2e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right). \tag{3.7}$$

La chaleur et l'énergie d'hydratation étant liées entre elles par la relation de Gibbs-Helmholtz (I.22) qui s'écrit

$$U_s = \overline{Q}_s + T\frac{\partial U_s}{\partial T}, \tag{3.8}$$

où

$$U_s = -\Delta G_s \quad \text{et} \quad \overline{Q}_s = -\Delta H_s,$$

on a

$$Q_s = N_A \frac{z^2e^2}{2r}\left[1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)\right]. \tag{3.9}$$

De cette manière, selon la théorie de Born, l'énergie de solvatation d'un ion est déterminée par sa charge et sa taille, ainsi que par la constante diélectrique du solvant. Les équations (3.7) et (3.9) sont applicables à toutes les solutions, pour peu que l'on connaisse leurs constantes diélectriques.

L'énergie de solvatation étant à l'origine de la dissociation des électrolytes, on conçoit que, si l'on admet la justesse des concepts de Born, l'aptitude du solvant à la dissociation et sa constante diélectrique devront être liées par une dépendance directe. Cette règle a été établie par le savant russe Walden (1903) bien avant l'avènement de la théorie de solvatation de Born. Walden a déduit pour plusieurs dérivés tétrasubstitués de l'ammonium la règle empirique suivante :

$$D\sqrt[3]{V_\alpha} = \text{const}, \tag{3.10}$$

où V_α = la dilution requise pour atteindre un degré de dissociation déterminé α, identique pour toutes les solutions à comparer.

C'est ainsi que pour $\alpha = 0{,}83$ Walden a obtenu les données suivantes (*Tableau 15*).

Tableau 15

Relation entre la constante diélectrique du solvant et son pouvoir dissociant

Solvant	D	$V_\alpha = 0{,}83$	$D\sqrt[3]{V_\alpha = 0{,}83}$
Eau	81,7	32	254
Nitrométhane	40	200	234
Méthanol	32,5	400	240
Acétylacétone	26	1000	260
Aldéhyde anisique	15,5	3100	226

Toutefois, la *règle de Walden* a un domaine d'applications restreint, ce qui a été signalé en son temps par Pissarjevski.

Pour pouvoir procéder aux calculs selon la formule de Born, il est nécessaire de connaître, outre la constante diélectrique, la charge de l'ion et le rayon de celui-ci. Les charges ioniques sont connues; quant aux rayons, ils sont posés égaux, selon Born, aux rayons cristallochimiques. Ces derniers sont des rayons effectifs des ions et dépendent du type du réseau cristallin. Le recours aux rayons effectifs au lieu des rayons qu'ont les ions dans les solutions risque de devenir une source d'erreurs pendant les calculs. Une autre erreur vient du fait que dans la théorie de Born la constante diélectrique de la solution est identifiée, à l'encontre de l'expérience, à la constante diélectrique du solvant pur. Si, après avoir adopté toutes ces conventions, on effectue le calcul des chaleurs d'hydratation pour les ions sodium, potassium, fluor et chlore, on obtiendra la série suivante:

Ion	Na^+	K^+	F^-	Cl^-
Q_h, kcal/ion-g	166	123	123	90

La confrontation des chaleurs d'hydratation de NaF, NaCl, KF et KCl calculées d'après la formule de Born avec leurs valeurs expérimentales (v. *Tableau 11*) montre bien que les valeurs théoriques sont exagérées par rapport aux valeurs expérimentales, bien qu'au point de vue qualitatif la formule de Born traduise exactement l'interrelation entre les énergies (chaleurs) de solvatation et les propriétés des ions. Ainsi, les chaleurs d'hydratation calculées accusent une augmentation, en parfait accord avec l'expérience,

en cas de substitution, dans la molécule, des ions fluor aux ions chlore ou des ions sodium aux ions potassium, c.-à-d. en cas de réduction du rayon de l'ion.

Webb a essayé d'apporter des perfectionnements à la formule de Born. Il y a introduit des corrections, celle de la réduction de la constante diélectrique de la solution dans le voisinage immédiat de l'ion et celle du travail de compression fourni par le solvant lors de l'introduction de l'électrolyte (phénomène d'*électrostriction*). Il s'inspirait en l'occurrence de la dépendance liant la constante diélectrique d'un corps diélectrique aux propriétés des particules qui le constituent et à leur comportement dans un champ électrique.

Il est connu qu'à constance de densité de charge aux armatures d'un condensateur à armatures planes l'intensité du champ entre elles se trouve supérieure si le champ est engendré dans le vide ψ'_V par rapport au champ engendré au sein d'un diélectrique ψ'_D. Le rapport

$$\frac{\psi'_V}{\psi'_D} = D \tag{3.11}$$

s'appelle *constante diélectrique d'un corps D* à condition que dans le vide D soit égale à l'unité.

Il est possible d'interpréter l'équation (3.11) si l'on suppose que les charges localisées sur les armatures du condensateur sont en partie compensées par celles du diélectrique. Si les molécules de diélectrique sont polaires, autrement dit si les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas dans ces molécules, elles posséderont un *moment de dipôle permanent* μ_p. Le moment dipolaire est alors défini comme le produit de n'importe laquelle des charges q du dipôle par la distance l qui sépare leurs centres de gravité:

$$\mu = ql. \tag{3.12}$$

La charge q est multiple de la charge électronique ($4,803 \times \times 10^{-10}$ u.é.s.) et l est de quelques Å (Å $= 10^{-8}$ cm). En conséquence, le moment dipolaire doit avoir un ordre de 10^{-18}. La valeur d'un moment dipolaire, égale à $1 \cdot 10^{-18}$, est appelée *debye* (D). Sous l'effet d'un champ électrique les molécules polaires s'orientent d'une façon telle que leurs extrémités positives soient orientées vers l'armature négative du condensateur, et les extrémités négatives, vers l'armature positive, compensant de la sorte une partie des charges du condensateur. Le degré d'orientation des molécules va croissant avec l'augmentation de l'intensité du champ, si bien qu'aux intensités élevées, lorsque la totalité des molécules de diélectrique se trouvent orientées, la réaction du diélectrique au champ électrique ne sera en rien différente, au point de vue formel, de celle qu'il manifeste dans le vide. Dans ces conditions, on voit s'établir un état

dit de *saturation diélectrique*, et la constante diélectrique du corps s'approche de l'unité. L'action qu'exerce le champ sur l'orientation des molécules se voit entraver par l'agitation thermique des particules. Pour une même intensité du champ, le degré d'orientation sera d'autant plus faible et l'état de saturation diélectrique sera atteint d'autant plus tard (c.-à-d. à une intensité du champ d'autant plus forte) que la température est plus haute.

Il ne faut pas perdre de vue que les particules de diélectriques n'ayant pas de dipôle permanent sont susceptibles de changer de forme sous l'effet d'un champ extérieur, de sorte qu'elles peuvent elles aussi acquérir un moment dipolaire. Le moment dipolaire apparu sous l'effet d'un champ électrique s'appelle *moment dipolaire induit* μ_{in}.

Le déplacement des charges dans la particule de diélectrique, qui a pour conséquence l'apparition d'un dipôle induit, fera toujours diminuer l'intensité du champ, quelle que soit la température. Lorsque les intensités du champ ne sont pas trop élevées, la valeur du dipôle induit est proportionnelle à l'intensité du champ:

$$\mu_{in} = \alpha\psi', \qquad (3.13)$$

α étant la *polarisabilité*.

La constante diélectrique, qui est une macrocaractéristique du corps, est liée aux micropropriétés des particules constituant le corps considéré, à savoir à leurs moments dipolaires et leurs polarisabilités. Pour traduire cette liaison, on a proposé diverses équations. Une des premières et en même temps une des plus couramment utilisées est celle de Debye:

$$\frac{D-1}{D+1}\cdot\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N_A \frac{\bar{\mu}_p^2}{3kT} + \frac{4}{3}\pi N_A \alpha, \qquad (3.14)$$

où M = la masse moléculaire
d = la densité du corps
$\bar{\mu}_p$ = la composante du moment dipolaire permanent dans la direction du champ.

Si l'on introduit un électrolyte dans un solvant pur à constante diélectrique D_0, une partie des molécules de solvant seront orientées dans le champ électrique engendré par les charges que portent les ions de l'électrolyte. La constante diélectrique du solvant doit alors diminuer, étant donné que certaines de ses molécules seront orientées par rapport aux ions et deviendront passives vis-à-vis du champ extérieur. De ce fait, la constante diélectrique de la solution est inférieure à celle du solvant original, la valeur de cette constante étant la plus faible dans le voisinage immédiat de l'ion. Dans le cas d'ions de dimensions différentes et d'une même charge, la diminution de la constante diélectrique sera d'autant plus prononcée

que le rayon de l'ion est plus petit. Pour cette raison, dans la formule de Born Webb substitue à chaque rayon la valeur de la constante diélectrique D_r qui lui correspond et qui est toujours inférieure à la constante diélectrique du solvant pur. Le deuxième effet noté par Webb est lié au phénomène d'électrostriction, autrement dit à la compression observée lors de la dissolution. Par suite de l'électrostriction, le volume de la solution devient inférieur à la somme des volumes qu'ont le solvant pur et le soluté. La compression absorbe une certaine quantité d'énergie. La prise en considération des deux effets fait que les valeurs des énergies et des chaleurs d'hydratation, calculées d'après la formule de Born-Webb, se trouvent diminuées et s'approchent des valeurs expérimentales. Dans la théorie de Webb le solvant est toujours considéré comme un milieu continu et l'on fait abstraction de la structure de ses molécules comme de celle du liquide. Or, ces caractéristiques du solvant peuvent jouer un rôle plus important que la valeur de la constante diélectrique. Ainsi, la comparaison des données présentées dans le *Tableau 11* et le *Tableau 16* fait ressortir que dans les alcools, dont la constante

Tableau 16

Chaleurs de solvatation des halogénures de métaux alcalins dans les solvants autres que l'eau

Solvant	LiCl	NaCl	NaBr	NaI	KI
CH_3OH ($D=32,6$)	216	189	179	170	—
C_2H_5OH ($D=25,2$)	217	—	178	169	148

diélectrique est inférieure à celle de l'eau, les chaleurs de solvatation sont sensiblement égales et même dans certains cas supérieures aux chaleurs d'hydratation correspondantes.

De cette manière, la supposition attribuant à la constante diélectrique un rôle exclusif dans les phénomènes de solvatation et de dissociation des électrolytes est en désaccord, au point de vue quantitatif, avec les données expérimentales. Outre la valeur de la constante diélectrique du solvant, il est nécessaire de faire entrer en ligne de compte les particularités de l'interaction entre le solvant et le soluté, c.-à-d. de considérer, selon Mendéléev, la dissociation électrolytique, non seulement comme la désintégration des particules primitives, mais aussi comme la formation de particules nouvelles. Kabloukov fut le premier à comprendre la nécessité de réunir la théorie des hydrates de Mendéléev et celle de la dissociation électrolytique d'Arrhenius. Il fit remarquer dès 1891 l'existence d'une interaction entre les molécules de solvant et celles de soluté, la con-

séquence en étant la rupture de la liaison dans la molécule d'électrolyte et la formation de complexes constitués par des ions individuels entourés de molécules de solvant, c.-à-d. l'intervention du phénomène qui a été appelé par la suite solvatation ou hydratation (dans le cas des solutions aqueuses) des ions. Faisant suite aux idées qui sont à la base de la théorie des hydrates de Mendéléev, Plotnikov a montré (1908) que l'effet dissociant produit par différents solvants ne pouvait être ramené aux valeurs de leurs constantes diélectriques.

3.2.4. MÉTHODES DE CALCUL DE L'ÉNERGIE D'HYDRATATION FONDÉES SUR LA SIMULATION

3.2.4.1. Méthode de van Arkel et de Boer

L'abandon de la notion du solvant comme milieu continu et homogène et la prise en considération de l'interaction entre les ions fournis par dissociation de l'électrolyte et les molécules de solvant impliquent la connaissance de données relatives à la structure et aux propriétés des molécules de solvant et aux forces responsables du phénomène de solvatation.

Une des premières méthodes de calcul de l'énergie d'hydratation, fondées sur la simulation, fut celle de van Arkel et de Boer. Ils ont proposé de diviser l'énergie d'hydratation en deux composantes dont l'une traduit l'énergie de formation d'une première couche hydratée et l'autre correspond au phénomène d'hydratation ultérieur. Le calcul de l'énergie d'hydratation a été effectué par ces auteurs en partant du cycle suivant (fig. 8).

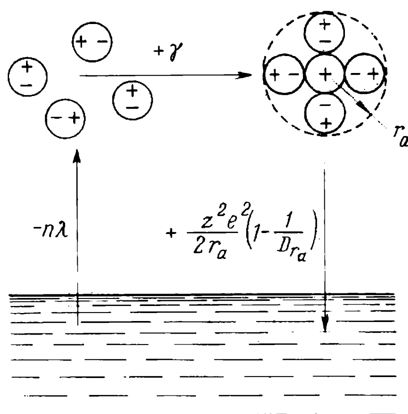


Fig. 8. Modèle du calcul de l'énergie d'hydratation selon van Arkel et de Boer

1° Evaporation des n molécules d'eau requises pour la formation de la première couche hydratée (en conformité avec les nombres de coordination les plus fréquents, n est posé égal à 4, 6 ou 8). Le phénomène en question absorbe une énergie $n\lambda$ où λ est la chaleur de vaporisation latente d'une molécule d'eau.

2° Les n molécules d'eau vaporisées réagissent en phase gazeuse avec un ion pour donner un ion hydraté au rayon r_a; il y a alors dégagement d'une énergie γ. Elle est constituée de l'énergie d'interaction des dipôles avec l'ion, de l'énergie d'attraction et de répulsion

des dipôles, de l'énergie d'induction des dipôles induits et enfin de l'énergie de répulsion de Born.

3° Le complexe formé de rayon r_a ($r_a = r + 2r_e$ où r est le rayon cristallochimique de l'ion, r_e, le rayon de la molécule d'eau) s'introduit dans la solution. L'énergie dégagée est calculée d'après la formule de Born-Webb :

$$\frac{z^2e^2}{2r_a}\left(1-\frac{1}{Dr_a}\right). \tag{3.15}$$

L'énergie d'hydratation rapportée à un ion-gramme est la somme de tous les effets énergétiques particuliers, soit

$$\overline{U}_h = N_A\left[-n\lambda+\gamma+\frac{z^2e^2}{2r_a}\left(1-\frac{1}{Dr_a}\right)\right]. \tag{3.16}$$

Cette formule s'accorde mieux avec l'expérience que la formule de Born. La méthode de van Arkel et de Boer diffère de celle de Born en ceci que le phénomène d'hydratation, tel qu'il est considéré dans leur méthode, se subdivise en deux stades. L'énergie de formation de la première couche hydratée est calculée à partir de l'interaction entre l'ion gazeux et les molécules d'eau polaires, c.-à-d. l'interaction intervenant en dehors de la phase liquide. Un tel procédé de calcul permet de faire entrer en ligne de compte les caractéristiques des molécules d'eau isolées (leurs moments dipolaires, leur polarisabilité, etc.). Pour cette raison, lorsque l'on considère le phénomène de formation de la première couche hydratée où ces caractéristiques sont particulièrement importantes, on voit apparaître la possibilité de renoncer à la théorie qui fait de l'eau un milieu à constante diélectrique déterminée exclusivement. Etant donné qu'au deuxième stade du cycle l'eau reçoit un ion qui est déjà en partie hydraté et présente un rayon nettement supérieur à celui de l'ion primitif, il s'ensuit qu'une même erreur commise dans la détermination de ce dernier aura ici une moindre importance. Les perturbations provoquées par l'introduction d'un ion hydraté de ce genre dans l'eau seront moins importantes, de sorte que la théorie de l'eau comme un milieu continu à constante diélectrique déterminée, et par voie de conséquence la mise en œuvre de la formule (3.15), se montrent plus justifiées que dans la méthode de Born. La molécule d'eau, selon van Arkel et de Boer, se présente sous forme d'une sphère dont le rayon est de 1,25 Å et le moment dipolaire est égal à 1,85 D.

La méthode de van Arkel-de Boer a été ensuite développée et précisée par les chercheurs et tout particulièrement par Michtchenko et coll. Les travaux de Michtchenko ont souligné l'asymétrie du dipôle d'eau, c.-à-d. le fait que la charge positive de la molécule d'eau se situe plus près de sa périphérie que la charge négative. Une telle modification du modèle de la molécule d'eau a permis de prendre en considération la différence entre les hydrophilités des anions

et celles des cations de dimensions et de valences égales. En outre, Michtchenko a tenu compte de certains effets supplémentaires dont ses prédécesseurs avaient fait abstraction, tels que l'agitation thermique des molécules à l'intérieur de l'enveloppe hydratée et les forces de dispersion. Tout cela a permis d'améliorer la précision et la rigueur des calculs.

3.2.4.2. La méthode de Bernal et Fowler et ses modalités

Les travaux de Bernal et Fowler visant à élucider la nature de l'eau et de la glace (1935) sont à l'origine d'un autre axe de recherches théoriques sur les chaleurs d'hydratation. Pour autant que l'on sache, l'eau présente un certain nombre d'anomalies. Quelques-unes des propriétés de l'eau se montrent extrémales à une certaine température. La densité en est maximale à 4 °C, la capacité calorifique est minimale à 34,5 °C, etc. La densité de l'eau à une température voisine du point de congélation est supérieure à la densité de la glace aux environs du point de fusion, leur rapport étant égal à 1,1. On a essayé d'expliquer ces anomalies de l'eau par le fait que les molécules de celle-ci existent sous forme de complexes associés du type $(H_2O)_n$, n pouvant être un entier quelconque allant de 1 à 18. Lorsqu'une modification de température (ou de pression) intervient, l'équilibre de l'association se rompt, les proportions de chacun des complexes subissent un changement, ce qui entraîne une variation des propriétés de l'eau. On a énoncé récemment quelques considérations supplémentaires qui viennent étayer cette théorie, mais l'idée d'une structure quasi cristalline de l'eau, sur laquelle repose la théorie de Bernal et Fowler, est aujourd'hui considérée comme plus probable et elle mérite d'être étudiée plus en détail.

La nature polaire de la molécule d'eau et sa structure triangulaire font que toute molécule exerce un effet d'orientation sur ses voisins immédiats. L'angle $O\langle^{H}_{H}$ dans la molécule est proche de l'angle de tétraèdre, et de ce fait, la structure la plus probable de l'eau sera la structure tétraédrique. Les données radiographiques, parmi d'autres, témoignent qu'aux pressions ordinaires et aux températures voisines du point de congélation, une structure quasi cristalline pareille à celle de la tridymite prédomine. Avec l'élévation de température, la structure rappelant la tridymite se voit remplacer par une structure propre au quartz, mais qui manque de régularité; cette dernière possède une densité plus grande que celle de la tridymite. Le fait que l'eau a une densité maximale à 4 °C est dû à la superposition de l'effet de tassement (résultant du passage de la tridymite au quartz) sur l'effet de dilatation thermique. Toute

nouvelle augmentation de température rend moins ordonnée la distribution des particules du liquide et provoque la transition de l'eau à l'état amorphe. Aux températures voisines de la température critique de l'eau, il est impossible de déceler des éléments quelconques de la structure quasi cristalline. Toutefois, quand on procède à la détermination de la chaleur d'hydratation dans des conditions normales, la structure quasi cristalline doit jouer un rôle important

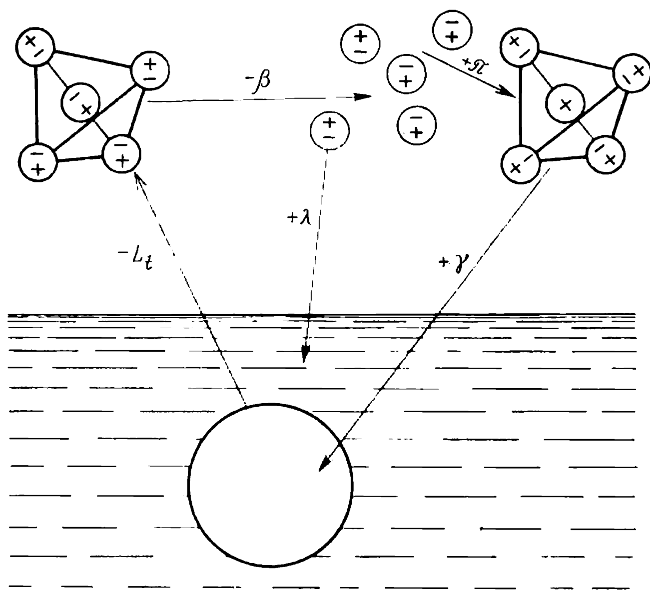


Fig. 9. Modèle du calcul de l'énergie d'hydratation selon Eley et Evans

dans les phénomènes énergétiques intervenant dans le processus d'hydratation. Cette idée, énoncée pour la première fois par Bernal et Fowler, a été par la suite mise à profit par ces auteurs et bien d'autres lors du calcul des chaleurs d'hydratation. Ainsi, Eley et Evans (1938) ont eu recours au cycle suivant (fig. 9).

1° Elimination de l'association tétraédrique de l'eau de la solution et transfert de cette association dans la phase gazeuse, ce qui requiert une énergie L_t d'interaction des molécules de tétraèdre avec le liquide ambiant. A la suite de l'élimination du tétraèdre, l'espace qui épouse la forme de cette association en solution reste inoccupé.

2° Scission du tétraèdre, en phase gazeuse, en cinq molécules d'eau libres. La rupture des liaisons entre les molécules de tétraèdre absorbe une énergie β.

3° Fixation de quatre (sur cinq) molécules d'eau formées sur un ion gazeux libre avec dégagement d'une énergie π provenant des forces d'interaction entre les dipôles de l'eau et l'ion.

4° Retour du tétraèdre, dans lequel une molécule d'eau est remplacée par un ion, dans la solution, à savoir dans l'espace resté inoccupé après l'élimination du tétraèdre initial. Dans ce cas on peut observer soit le dégagement, soit l'absorption d'une énergie γ, résultant de la réorientation des molécules d'eau dans la couche la plus proche du tétraèdre. Ce phénomène est dû au changement des dimensions du tétraèdre et à la réorientation des molécules qui le constituent, ainsi qu'à l'interaction du tétraèdre avec les molécules environnantes, laquelle s'est vue modifier par suite de l'acquisition par le tétraèdre de la charge résultante.

5° Retour de la molécule d'eau dans la solution, suivi du dégagement d'une énergie λ.

Selon Eley et Evans, l'énergie d'hydratation est définie par la formule

$$\overline{U}_h = N_A(-L_t - \beta + \pi + \gamma + \lambda). \qquad (3.17)$$

Certaines grandeurs figurant dans l'équation (3.17) ne dépendent pas de la nature de l'ion et peuvent être calculées au préalable. Ainsi, on peut calculer l'énergie de désintégration β du tétraèdre en cinq molécules libres. Compte tenu de tous les effets coulombiens, elle se chiffre, selon Eley et Evans, par 21 kcal/mole. La chaleur de condensation $N_A\lambda$ d'une molécule-gramme d'eau est égale à 10 kcal. La grandeur π est déterminée, tout comme β, à partir des forces coulombiennes s'exerçant entre les dipôles d'eau, ainsi qu'entre ceux-ci et un ion d'une charge et d'un rayon donnés. Les grandeurs γ et L_t ne sont pas déterminables séparément, mais il est possible de calculer leur différence. En procédant au calcul, les auteurs font abstraction de la différence entre les dimensions du tétraèdre formé et celles du tétraèdre initial. La substitution, dans le tétraèdre, d'un ion à une molécule d'eau entraîne une réorientation de quatre molécules d'eau autour de l'ion incorporé. Les forces d'interaction des molécules d'eau nouvellement orientées avec les molécules d'eau qui les entourent mais ne font pas partie du tétraèdre seront différentes de celles qui ont été observées pour le tétraèdre initial. La variation d'énergie d'interaction constitue une certaine quantité δ. Le retour du tétraèdre chargé dans la solution provoque le dégagement d'une énergie qui s'exprime par la formule de Born:

$$\frac{z^2e^2}{2r_a}\left(1 - \frac{1}{D}\right)$$

et partant,

$$\gamma - L_t = \frac{z^2e^2}{2r_a}\left(1 - \frac{1}{D}\right) - \delta.$$

La valeur totale de l'énergie d'hydratation d'un ion-gramme est traduite par l'équation

$$\overline{U}_h = N_A \frac{z^2e^2}{2r_a}\left(1-\frac{1}{D}\right) + N_A\pi - N_A\delta - 21 + 10. \qquad (3.18)$$

Pour les ions monovalents négatifs $N_A\ \delta = 20$ kcal, et pour les ions monovalents positifs $N_A\ \delta = 8$ kcal, c.-à-d. que pour les anions A^-

$$_{A^-}\overline{U}_h = N_A \frac{e^2}{2r_a}\left(1-\frac{1}{D}\right) + N_A\pi - 31 \qquad (3.19)$$

et pour les cations M^+

$$_{M^+}\overline{U}_h = N_A \frac{e^2}{2r_a}\left(1-\frac{1}{D}\right) + N_A\pi - 19. \qquad (3.20)$$

La méthode de Eley et Evans implique une hydrophilité égale des cations et des anions et ne prend en considération que les forces coulombiennes d'interaction entre les ions d'électrolyte et les dipôles d'eau. En outre, la mise au point quantitative de la méthode ne se rapporte qu'à un nombre de coordination égal à 4, ce qui restreint le domaine d'applications de la méthode en question.

3.2.5. CONFRONTATION DES VALEURS DE L'ÉNERGIE D'HYDRATATION POUR DES IONS INDIVIDUELS. NOTION D'ÉNERGIE D'HYDRATATION CHIMIQUE ET RÉELLE

Après s'être initié aux méthodes de calcul principales employées dans l'étude des phénomènes énergétiques intervenant dans le processus d'hydratation, on a intérêt à confronter les résultats fournis par ces méthodes. Une telle confrontation permet, premièrement, d'évaluer les valeurs des chaleurs et des énergies d'hydratation et, deuxièmement, de vérifier si les résultats obtenus par différents auteurs s'accordent bien entre eux. Le *Tableau 17* présente les valeurs des chaleurs d'hydratation, et le *Tableau 18*, celles des énergies d'hydratation. Outre les données fournies par les méthodes décrites précédemment, ils comportent les résultats de calculs exécutés par d'autres méthodes. Celle de Fajans a recours aux cycles mettant en œuvre les électrodes à hydrogène et au calomel ; les calculs portent respectivement sur les chaleurs d'hydratation du proton et de l'ion potassium. En combinant les valeurs ainsi obtenues avec les chaleurs d'hydratation expérimentales pour les électrolytes, on est en mesure de trouver la chaleur d'hydratation de tout autre ion. Bien qu'on utilise à cet effet ce qu'on appelle *échelle absolue des potentiels d'Ostwald* que l'on ne saurait considérer comme fondée sur des bases scientifiques, les chiffres obtenus par Fajans sont intéressants dans la mesure où ce sont les premiers résultats d'un calcul théorique des chaleurs d'hydratation.

Tableau 17

Chaleurs d'hydratation chimiques de différents ions

Ion	r, Å	$\overline{Q}_{h(ch)} = -\Delta H_{h(ch)}$, kcal/ion-g					
		Fajans	van Arkel et de Boer	Bernal et Fowler	Eley et Evans	Vassiliev et al.	Izmaïlov
Ag^+	1,13	—	—	—	104	117	—
Al^{3+}	0,57	—	—	—	1010	1125	—
Br^-	1,96	73	—	63	52	76	77
Ca^{2+}	1,04	—	—	410	428	386	—
Cd^{2+}	0,99	—	—	—	433	439	—
Cl^-	1,81	83	—	67	59	84	88
Co^{2+}	0,78	—	—	—	488	499	—
Cs^+	1,65	—	—	79	73	67	—
Cu^{2+}	0,80	—	—	—	526	509	—
F^-	1,33	123	—	94	91	116	—
Fe^{2+}	0,80	—	—	—	485	467	—
Ga^{3+}	0,62	—	—	—	—	1131	—
H^+	0,00	255	259	—	—	—	—
Hg^{2+}	1,12	—	—	—	412	443	—
I^-	2,20	63	—	48	45	67	66
K^+	1,33	77	—	92	90	81	78
La^{3+}	1,04	—	—	—	708	796	—
Li^+	0,68	131	161	131	133	127	125
Mg^{2+}	0,74	—	—	495	501	467	—
Mn^{2+}	0,91	—	—	—	461	449	—
Na^+	0,98	97	97	116	115	101	98
Ni^{2+}	0,74	—	—	—	499	511	—
Pb^{2+}	1,26	—	—	—	—	362	—
Rb^+	1,49	73	—	87	81	75	—
Zn^{2+}	0,83	—	—	—	485	496	—

En examinant les *Tableaux 17* et *18*, on ne doit pas perdre de vue qu'une démarcation rigoureuse entre les chaleurs d'hydratation et les énergies d'hydratation n'a pas été faite par tous les auteurs. Pour cette raison, les valeurs des chaleurs d'hydratation comportaient les termes d'addition correspondant aux variations d'énergie libre ou de potentiel thermodynamique, alors que les valeurs des énergies d'hydratation comprenaient les effets thermiques. La distinction la plus nette entre les chaleurs d'hydratation et les énergies d'hydratation a été faite par Eley et Evans, par Izmaïlov, ainsi que par un groupe d'auteurs soviétiques qui comprenait Vassiliev, Zolotarev, Kapoustinski, Michtchenko, Podgornaïa et Yatzimirski (1960).

Lange et Michtchenko ont été les premiers à signaler (1930) que l'ion qui passe du vide dans la solution accuse un saut de potentiel χ à cette interface, tout en fournissant un certain travail électrique

$$z_i F \chi \qquad (3.21)$$

Tableau 18

Energies d'hydratation chimiques de différents ions

Ion	r, Å	$U_{h(ch)} = -\Delta G_{h(ch)}$, kcal/ion-g		
		Born-Webb	Vassiliev et al.	Izmaïlov
Ag^+	1,13	95,5	113	112
Al^{3+}	0,57	—	1094	—
Br^-	1,96	66	72	68,0
Ca^{2+}	1,04	—	373	372,4
Cd^{2+}	0,99	—	425	430,0
Cl^-	1,81	70	79	74,0
Co^{2+}	0,78	—	480	—
Cs^+	1,65	71,5	66	64,0
Cu^{2+}	0,80	—	491	—
F^-	1,33	87	107	—
Fe^{2+}	0,80	—	448	—
H^+	0,00	250	—	258,0
Hg^{2+}	1,12	—	431	—
I^-	2,20	61	64	59
K^+	1,33	82	79	78
La^{3+}	1,04	—	774	—
Li^+	0,68	—	121	117
Na^+	0,98	99	97	96
Ni^{2+}	0,74	—	491	—
Pb^{2+}	1,26	—	353	—
Rb^+	1,49	77	74	74,4
Zn^{2+}	0,83	—	479	492,0

(où z_iF est la charge d'un i-ième ion-gramme) qui fait en général partie de l'énergie (ou de la chaleur) de solvatation. Ces auteurs ont proposé d'appeler les valeurs de l'énergie (de la chaleur) de solvatation d'ions isolés, déterminées compte tenu du terme d'addition électrique $z_iF\chi$, *énergies* (*chaleurs*) *réelles*, et les valeurs ne comportant point celui-ci, *énergies* (*chaleurs*) *chimiques*.

Pour une molécule d'électrolyte dans son ensemble, on a, en raison de son électroneutralité:

$$\sum \nu_i z_i = 0,$$

ou bien

$$\sum \nu_i z_i F\chi = 0.$$

Ces termes d'addition électriques auront des signes contraires et seront égaux en valeur absolue pour ses ions positifs et négatifs, c.-à-d. qu'ils doivent se compenser. L'énergie (la chaleur) de solvatation de l'électrolyte ne dépend donc pas de l'existence éventuelle d'un saut de potentiel à la frontière entre la solution et le vide. En même temps, pour chacun des ions que donne la dissociation du composé considéré, les énergies réelles et chimiques ainsi que les chaleurs

d'hydratation réelles et chimiques doivent être différentes l'une de l'autre d'une quantité égale à la valeur du terme d'addition électrique $zF\chi$:

$$\Delta G_{h(\mathrm{r})} = \Delta G_{h(\mathrm{ch})} \pm zF\chi \tag{3.22}$$

et

$$\Delta H_{h(\mathrm{r})} = \Delta H_{h(\mathrm{ch})} \pm zF\chi, \tag{3.23}$$

où les indices (r) et (ch) désignent les énergies (chaleurs) réelles et chimiques, et les signes moins et plus se rapportent aux anions et aux cations respectivement.

Les *Tableaux 17* et *18* présentent respectivement les chaleurs d'hydratation chimiques $\Delta H_{h(\mathrm{r})}$ et les énergies d'hydratation chimiques $\Delta G_{h(\mathrm{ch})}$.

La comparaison entre les valeurs des chaleurs chimiques d'hydratation $\Delta H_{h(\mathrm{ch})}$ et celles des énergies d'hydratation chimiques $\Delta G_{h(\mathrm{ch})}$ montre bien que la différence entre ces valeurs est peu importante. Pour chaque ion considéré, la différence entre la chaleur d'hydratation et l'énergie d'hydratation est moins grande que l'écart entre les valeurs de $\Delta H_{h(\mathrm{ch})}$ ou de $\Delta G_{h(\mathrm{ch})}$, obtenues par différents auteurs. Etant donné que

$$\Delta H_h = \Delta G_h + T\Delta S_h,$$

on en conclut que la proximité des valeurs de ΔH_h et de ΔG_h pour un électrolyte donné témoigne des faibles valeurs de l'entropie d'hydratation.

Le mode de calcul des énergies d'hydratation réelles faisant appel aux données expérimentales relatives à la f.é.m. a été indiqué pour la première fois par Froumkine et utilisé par la suite par plusieurs auteurs.

Dans le *Tableau 19* sont portées les valeurs des énergies d'hydratation réelles pour certains ions, obtenues par plusieurs auteurs.

Pour chaque électrolyte considéré, la somme des chaleurs d'hydratation chimiques ou des énergies d'hydratation chimiques des ions doit être égale à la somme des chaleurs d'hydratation réelles ou des énergies d'hydratation réelles des mêmes ions et constituer ainsi la chaleur d'hydratation globale ou l'énergie d'hydratation globale du composé. La confrontation des données résumées dans le *Tableau 11* avec celles des *Tableaux 17* à *19* met en évidence que cette condition n'est pas respectée avec suffisamment de rigueur. La divergence entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales s'explique principalement par le fait que l'on a effectué les calculs en utilisant des données thermochimiques de départ différentes. Les résultats des recherches réalisées ces derniers temps révèlent une meilleure convergence. C'est ce qui permet de considérer les chaleurs d'hydratation ΔH_h et les énergies d'hydratation

Tableau 19

Énergies d'hydratation réelles de différents ions

Ion	r, Å	$U_{h(\mathrm{r})} = -\Delta G_{h(\mathrm{r})}$, kcal/ion-g		
		Klein et Lange	Michtchenko	Randles
Ag^+	1,13	124	114	—
Br^-	1,96	—	64,3	64,9
Ca^{2+}	1,04	—	378,3	—
Cd^{2+}	0,99	439	439	—
Cl^-	1,81	—	70	70,7
Cs^+	1,65	—	68,3	67,8
Cu^{2+}	0,80	519	—	—
F^-	1,33	—	98,2	99,1
Fe^{2+}	0,80	475	—	—
H^+	0,00	—	261	260,5
Hg^{2+}	1,12	459	—	—
I^-	2,20	—	56,2	57,2
K^+	1,33	92	81,2	80,6
Li^+	0,68	127	121,4	122,1
Mg^{2+}	0,74	425	458,6	—
Mn^{2+}	0,91	452	—	—
Na^+	0,98	101	98,8	98,2
Ni^{2+}	0,74	501	—	—
Rb^+	1,49	83	77,5	75,5
Zn^{2+}	0,83	491	487	—

ΔG_h comme des caractéristiques suffisamment fiables de l'état énergétique des ions présents dans les solutions aqueuses.

Les différences entre les énergies d'hydratation chimiques et les énergies d'hydratation réelles des ions offrent la possibilité d'évaluer l'importance du saut de potentiel χ à l'interface vide-solution. Selon Froumkine, qui considère comme les plus plausibles les données de Randles (1956) relatives aux énergies d'hydratation réelles et les données d'Izmaïlov sur les énergies d'hydratation chimiques, la valeur du saut de potentiel χ^{H_2O} doit être voisine de $\pm 0,1$ V.

3.2.6. ENTROPIES DE SOLVATATION DES IONS

Comme il a été montré, la dissolution de composés dissociables en ions contribue à mettre en ordre la structure du solvant.

Ce phénomène se traduit notamment par une réduction quasi linéaire de la constante diélectrique de l'électrolyte pour des concentrations allant jusqu'à 1 à 2 N. Toute nouvelle augmentation de la concentration en électrolyte entraîne, ainsi qu'il a été montré à partir de l'exemple de la solution aqueuse de chlorure de sodium, un certain ralentissement de l'abaissement de la constante diélec-

trique et un écart de la courbe expérimentale de la ligne droite vers des valeurs plus grandes de la constante diélectrique. On suppose que cette allure des courbes $D - c$ doit être attribuée à la superposition des effets produits par la mise en ordre de la structure de l'eau et par la dégradation de cette structure sous l'action des ions introduits. Si l'on considère l'eau comme un système constitué d'associations quasi cristallines distribuées dans un liquide amorphe, on constatera que l'introduction des premières quantités d'électrolyte produit les effets les plus marqués, en ce qui concerne la mise en ordre de la structure : on observe la formation d'une couche solvatée (figée) interne de molécules d'eau, une orientation partielle des molécules d'eau dans la couche solvatée externe, une réduction du volume libre du liquide. Tous ces effets intéressent principalement la variété amorphe d'eau, qui est prépondérante et dans laquelle les liaisons intermoléculaires sont moins solides que dans les associations quasi cristallines ; ils ont pour conséquence un décroissement d'entropie. Lorsque la concentration en électrolyte augmente et qu'une partie considérable d'eau amorphe est déjà passée à l'état associé, les associations quasi cristallines commencent à intervenir dans la formation des enveloppes hydratées, la structure de ces associations devient moins ordonnée, alors que l'entropie va croissant. En s'inspirant de considérations de ce genre, Frank et Evans (1945) ont calculé les entropies de dissolution d'un certain nombre d'ions et ont donné une évaluation approximative de l'apport de chacun des effets particuliers à l'effet global.

L'entropie de solvatation standard est définie comme la différence entre les entropies de l'ion en solution et dans le vide :

$$\Delta S_s^0 = S_S^0 - S_V^0.$$

On a adopté, par convention, de considérer comme des *états standard* celui d'un gaz à 25 °C et sous une pression de 1 atm et celui d'une solution à 25 °C ayant une activité ionique égale à l'unité. On parvient à déterminer par voie expérimentale l'entropie de solvatation

Tableau 20

Entropies d'hydratation de différents ions

Ion	r, Å	$-\Delta S_h$, cal/ion-g·degré	Ion	r, Å	$-\Delta S_h$, cal/ion-g·degré
Li^+	0,86	34,7	Al^{3+}	0,57	104,1
Na^+	0,98	28,3	F^-	1,33	35,2
K^+	1,33	21,8	Cl^-	1,81	24,2
Cd^{2+}	0,99	63,8	Br^-	1,96	15,4
Fe^{2+}	0,80	69,7	I^-	2,20	8,8

globale de l'électrolyte seulement. Afin de pouvoir calculer l'entropie de solvatation des ions individuels, on est amené à recourir à des hypothèses de toutes sortes, du type de celle qui a été faite lors du calcul des chaleurs de solvatation individuelles.

Le *Tableau 20* donne des valeurs d'entropies d'hydratation individuelles, obtenues par Eley et Evans.

Le *Tableau 20* fait ressortir que, premièrement, les entropies d'hydratation sont peu élevées et, deuxièmement, qu'elles varient parallèlement à la diminution du rayon et à l'accroissement de la charge ionique.

3.2.7. NOMBRES D'HYDRATATION DES IONS

Le phénomène de solvatation exclut la présence d'ions libres dans la solution, ces derniers se présentant sous forme d'ions à enveloppe de solvatation. Bockris et Conway (1954) distinguent les enveloppes de solvatation primaire et secondaire. La première comprend celles des molécules de solvant qui sont solidement liées à l'ion et se déplacent conjointement avec celui-ci. La seconde est constituée de molécules d'eau dont l'état est différent de celui qui est propre aux molécules de solvant pur. En procédant à l'étude de nombreux phénomènes électrochimiques, il importe de savoir combien de molécules de solvant entrent dans l'enveloppe de solvatation interne. Ce nombre de molécules s'appelle *nombre de solvatation* n_s ou, en cas de solutions aqueuses, *nombre d'hydratation* n_h des ions. Ces nombres n'ont qu'une importance relative et fournissent des renseignements assez vagues sur la quantité de molécules d'eau formant la couche interne. Les diverses méthodes qui permettent de déterminer les nombres d'hydratation fournissent des valeurs variant entre elles d'une façon peu négligeable. La méthode de Ulich implique l'admission que la formation de la couche d'hydratation interne est pareille au phénomène de congélation de l'eau. Cette supposition est partagée par de nombreux auteurs. C'est ainsi que Eley et Evans comparent la couche de solvatation à un iceberg minuscule formé autour d'une particule de soluté. Etant donné que la réduction d'entropie lors de la congélation de l'eau se chiffre à 6 cal/mole·degré, le nombre d'hydratation sera

$$n_h = -\frac{\Delta S_h^0}{6}. \qquad (3.24)$$

Une autre méthode est fondée sur la variation de la constante diélectrique de la solution avec la concentration d'électrolyte. Cette variation est exprimable par l'équation

$$D = D_0 - (\delta_+ + \delta_-)\,c, \qquad (3.25)$$

où D = la constante diélectrique de la solution
D_0 = la constante diélectrique du solvant
δ_+ et δ_- = les coefficients positifs pour le cation et l'anion.

Si l'on admet que les molécules de solvant formant la couche d'hydratation interne autour de l'ion n'interviennent point dans les phénomènes d'orientation et de polarisation, c.-à-d. que leur apport à la valeur de la constante diélectrique est nul, il est permis d'écrire

$$D = D_0 - \frac{n_h M_e D_0}{1000} = D_0 - (\delta_+ + \delta_-)\,c, \qquad (3.26)$$

où n_h = le nombre minimal de molécules contenues dans la couche d'hydratation interne
M_e = la masse moléculaire de l'eau.

La somme des coefficients δ_+ et δ_- est trouvée par voie expérimentale pour le domaine de concentration où une relation linéaire entre la constante diélectrique et la concentration est valable. La répartition de cette somme en ses composantes a lieu selon la nature de l'influence exercée par les cations et les anions sur le mouvement rotatoire des molécules d'eau dans la première couche d'hydratation.

Le nombre d'hydratation peut également être obtenu en mesurant la compressibilité de l'eau et de la solution. Le coefficient de compressibilité pour la première couche d'hydratation doit être moins grand que pour le reste du solvant. Ayant déterminé les coefficients de compression volumique d'après la vitesse de propagation de l'ultrason dans la solution et en supposant que, premièrement, le coefficient de compression volumique de la couche d'hydratation primaire soit égal à zéro et, deuxièmement, les ions I^- et Br^- soient complètement dépourvus de l'enveloppe d'hydratation primaire, le chercheur soviétique Passynski a calculé les nombres d'hydratation pour plusieurs ions.

Les nombres d'hydratation comparés, obtenus par les trois méthodes indiquées, sont présentés au *Tableau 21*. Malgré la diver-

Tableau 21

Nombres d'hydratation de différents ions, trouvés par diverses méthodes

Méthode	Ion									
	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
D'après l'équation (3.24)	5	5	4	3	13	21	5	3	2	1
D'après l'équation (3.26)	10,5	6	4	4	16,5	—	—	—	—	—
Selon Passynski	1±2	5-6	6-7	6-7	16	31	2	1	0	0

gence considérable entre les résultats fournis par les diverses méthodes, on peut remarquer qu'ils nous portent tous à conclure que les nombres d'hydratation augmentent avec le décroissement du rayon des ions et l'accroissement de leurs charges.

3.2.8. CHALEURS ET ÉNERGIES DE SOLVATATION DES ÉLECTROLYTES DANS LES SOLUTIONS NON AQUEUSES

Les phénomènes énergétiques intervenant dans la solvatation des électrolytes au sein des solvants autres que l'eau sont étudiés moins en détail que ceux intervenant au sein de solutions aqueuses. On ne dispose que d'une quantité très restreinte de résultats, parmi lesquels on peut citer les valeurs des chaleurs et des énergies de solvatation de plusieurs électrolytes, obtenues par Michtchenko et Izmaïlov.

La théorie du calcul de l'énergie de solvatation des ions individuels dans le cas des solutions non aqueuses n'est pas encore élaborée non plus. Les tentatives d'étendre aux solutions non aqueuses les méthodes basées sur des modèles, méthodes semblables à celles qui ont été employées pour le calcul des énergies d'hydratation, n'ont pas donné de résultats concluants. Il s'est trouvé que les énergies de solvatation individuelles calculées de la sorte n'étaient même pas comparables avec les énergies de solvatation globales expérimentales. La division de la valeur globale de l'énergie de solvatation en composantes correspondant aux ions individuels peut être effectuée en faisant appel aux méthodes semi-empiriques de Michtchenko et d'Izmaïlov.

La méthode de Michtchenko repose sur la supposition que dans tous les solvants les anions sont solvatés plus fortement que les cations, à égalité de rayon et de valence. Michtchenko formule cette règle comme un principe de constance du rapport entre les énergies (ou les chaleurs) de solvatation des anions et des cations dans tous les solvants. Il est connu qu'une plus forte hydrophilité des anions en comparaison des cations est due à l'asymétrie structurale des molécules d'eau. L'hypothèse de Michtchenko peut être valable pour les solvants dont les molécules ont une structure similaire à celle des molécules d'eau, mais elle ne peut point l'être pour tous les solvants.

La méthode d'Izmaïlov est fondée sur une relation établie par voie expérimentale: l'énergie de solvatation décroît avec l'accroissement du rayon ionique; cette méthode nous paraît plus justifiée. Quoi qu'il en soit, les deux méthodes de calcul donnent des valeurs proches des énergies et chaleurs de solvatation individuelles empiriques. Cela ressort du *Tableau 22* qui donne, pour plusieurs solvants, les valeurs empiriques des chaleurs et énergies d'hydratation chimiques, déterminées suivant les méthodes de Michtchenko et Izmaïlov.

Tableau 22

Chaleurs chimiques de solvatation et énergies chimiques de solvatation de différents ions

Solvant	Chaleurs et énergies de solvatation *	Ions et leurs rayons										
		Ag^+	Br^-	Cd^{2+}	Cl^-	Cs^+	H^+	I^-	K^+	Li^+	Na^+	Zn^{2+}
		1,13	1,96	0,99	1,81	1,65	0,00	2,20	1,33	0,68	0,98	0,83
Eau	$-\Delta H_s$ (I)	—	77,0	—	88	—	—	66,0	78,0	125,0	98,0	—
	$-\Delta G_s$ (I)	—	71,0	—	76,1	—	—	62,0	75,4	115,0	93,0	—
	$-\Delta G_s$ (II)	112,0	68,0	430,4	74,0	64,0	258,0	59,4	78,0	117,0	96,0	492,0
Ammoniac liquide	$-\Delta G_s$ (II)	132	62,0	546	65,5	65,5	281,0	57,0	79,4	124,0	99,0	536,0
Alcool méthylique	$-\Delta H_s$ (I)	—	79,0	—	84,0	—	—	70,0	—	127,0	100,0	—
	$-\Delta G_s$ (I)	—	69,4	—	73,4	—	—	61,8	73,6	114,0	90,7	—
	$-\Delta G_s$ (II)	108,0	67,0	417,0	71,0	60,4	253,0	59,6	76,0	116,0	93,0	481,0
Alcool éthylique	$-\Delta H_s$ (I)	—	78,0	—	90,0	—	—	69,0	79,0	127,0	99,0	—
	$-\Delta G_s$ (I)	—	86,1	—	72,2	—	—	60,0	71,7	112,0	88,4	—
	$-\Delta G_s$ (II)	108,0	66,2	413,0	71,3	—	252,0	58,5	73,2	115,0	90,0	473,5
Acide formique	$-\Delta G_s$ (II)	120,8	—	410,4	78,3	65,0	246,0	—	73,9	116,0	99,5	488,3

* Les chiffres romains mis entre parenthèses se rapportent à méthode de Michtchenko et d'Izmaïlov respectivement.

Comme on le voit également dans le *Tableau 22*, les énergies chimiques de solvatation des ions décroissent suivant la série eau-méthanol-éthanol. Dans l'ammoniac liquide les énergies de solvatation des cations sont plus grandes, et celles des anions, moins grandes que les énergies d'hydratation correspondantes ; dans l'acide formique on observe une relation inverse. La confrontation des chaleurs et énergies de solvatation obtenues par une même méthode fait ressortir une augmentation de la différence $\Delta H_s - \Delta G_s$ dans la série eau-méthanol-éthanol. Cette augmentation est fonction de la diminution de l'énergie de solvatation et de l'accroissement de la chaleur de solvatation dans cette même série. Etant donné que

$$\Delta H - \Delta G = T\Delta S,$$

la règle ainsi déduite devrait être attribuée à une variation d'entropie plus grande lors de la solvatation dans le cas des alcools. L'entropie de solvatation étant dans tous les cas une grandeur négative, la mise en ordre résultant de la formation d'enveloppes de solvatation autour des ions doit être plus marquée dans les alcools que dans l'eau.

Il découle en outre du *Tableau 22* que les chaleurs (et surtout les énergies) de solvatation varient très peu quand on passe d'un solvant à un autre, bien que leurs constantes diélectriques soient bien différentes. En prenant en considération l'absence d'une dépendance nettement prononcée entre les énergies de solvatation et la constante diélectrique du solvant et la structure de ses molécules, Izmaïlov est arrivé à la conclusion que la solvatation doit avoir pour cause d'autres phénomènes et non ceux qui sont pris en considération par les méthodes de calcul existantes, basées sur la simulation. Sous ce rapport, il est nécessaire de mentionner la théorie des solutions d'électrolytes, dont l'élaboration a été amorcée par le chercheur soviétique Samoïlov en 1957 et qui est, à son tour, fondée sur la théorie cinétique moléculaire des liquides due à Frenkel, un autre chercheur soviétique ; elle va de pair avec la théorie de la structure de l'eau, élaborée par Bernal et Fowler. Reprenant les idées de Michtchenko, Samoïlov définit la solvatation comme la somme de tous les changements survenant dans l'état de la solution et provoqués par l'introduction des ions d'électrolyte. Selon Samoïlov, ces changements sont dus à l'interaction des ions d'électrolyte avec leur entourage immédiat, ainsi qu'à l'influence des ions sur les couches d'eau plus éloignées. L'interaction à longue distance s'explique par la polarisation des couches d'eau sous l'effet d'un champ électrique. L'interaction à courte distance a pour cause le changement de caractère de l'agitation thermique des molécules de solvant dans le voisinage immédiat de l'ion. Elle se manifeste avant tout dans la modification du mouvement de translation, c.-à-d. dans la modification des conditions d'un déplacement brusque des molécules qui les fait passer d'un état d'équilibre à un état d'équilibre avoisinant. L'influence exercée par les ions se

fait sentir dans ce cas en premier lieu sur l'énergie d'activation u_a du mouvement de translation. Elle est caractérisée par une grandeur Δu_a, c.-à-d. par la variation de l'énergie d'activation résultant de l'apparition dans le solvant d'ions d'électrolyte. La quantité Δu_a dépend de la nature des ions; elle peut être aussi bien positive que négative. Dans le premier cas, l'introduction d'ions entrave l'échange entre les molécules d'eau se trouvant dans le voisinage immédiat des ions et les molécules d'eau contenues dans la couche suivante, en comparaison de l'échange qui a lieu dans l'eau pure (il s'agit en l'occurrence du phénomène dit d'*hydratation positive*). Dans le second cas l'échange se voit faciliter (c'est ce qu'on appelle *hydratation négative*). L'hydratation négative est notamment le cas des ions K^+, Rb^+ et Cs^+. De cette manière, selon la théorie de Samoïlov, la formation d'enveloppes d'hydratation solides n'est point le moment déterminant dans le phénomène d'hydratation. En se déplaçant, les ions caractérisés par une hydratation négative n'entraînent pas les molécules d'eau qui les entourent. Les ions à hydratation positive, tels que Be^{2+} et Mg^{2+}, se déplacent conjointement avec la première couche dans laquelle le mouvement de translation est fortement entravé.

La théorie de Samoïlov a permis de donner une interprétation fidèle des phénomènes de diffusion en solution et d'évaluer la variation des coefficients d'activité de l'eau en présence de différents électrolytes. Cet auteur a également déterminé, à l'aide de quelques hypothèses supplémentaires, les nombres de coordination de plusieurs ions hydratés dans des solutions aqueuses diluées. Les valeurs de l'énergie d'activation u_a caractérisent la variation de l'état de l'eau (ou d'un autre solvant) survenant par suite de l'introduction d'ions d'électrolyte dans ces solvants, et non point la variation des propriétés énergétiques de l'ion. Le développement ultérieur de la théorie de Samoïlov pourra vraisemblablement donner également une caractéristique de la variation des propriétés énergétiques des ions au cours de la solvatation.

3.3. Influence de la solvatation sur les coefficients d'activité

Les ions présents dans les solutions d'électrolytes existent sous forme de particules solvatées entourées de molécules de solvant, et non sous forme d'ions libres. L'écart du comportement des solutions d'électrolytes vis-à-vis de celui des systèmes parfaits et partant les valeurs des coefficients d'activité traduisant cet écart doivent dépendre, non seulement de l'interaction des ions entre eux, mais aussi de leur interaction avec les particules de solvant.

Des relations traduisant l'influence de l'interaction des ions avec le solvant ont été déduites pour la première fois en 1920 par

Bjerrum ; ses recherches ont été poursuivies par la suite par plusieurs auteurs. Ainsi, Robinson et Stokes ont énoncé (1948-1959) l'hypothèse que la théorie de Debye et Hückel concerne les ions solvatés, ce dont témoignent, premièrement, le fait que, selon cette théorie, l'énergie partielle d'interaction des i-ièmes ions est posée égale à leur coefficient d'activité

$$RT \lg f_i = g_i$$

et, deuxièmement, les valeurs proches de la grandeur a entrant dans l'équation de la seconde approximation de la théorie et de la taille moyenne des ions hydratés, et non des ions libres ou « nus ». S'appuyant sur ces faits, Robinson et Stokes ont proposé la méthode suivante pour mettre en évidence la part qui revient à l'interaction de l'ion avec le solvant dans la valeur des coefficients d'activité.

Supposons que dans s moles d'un solvant L à masse moléculaire M_L sont dissoutes ν moles d'un électrolyte anhydre dissociable en ν_+ ions-grammes positifs et ν_- ions-grammes négatifs.

L'énergie libre G de la solution, à une température et une dilution données, reste invariable, quel que soit l'état des ions, qu'il soit solvaté ou libre, mais les potentiels chimiques des ions simples et solvatés seront différents, à savoir

$$G = s\mu_L + \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$$

dans le cas des ions libres et

$$G = (s - n_h)\,\mu_L + \nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_-$$

dans le cas des ions solvatés, où n_h est le nombre de moles de solvant qui solvatent ν moles de soluté ; en plus, $n_h = n_{h+} + n_{h-}$; les lettres portant un accent désignent les grandeurs qui se rapportent aux particules solvatées. Il ressort de ces équations que

$$s\mu_L + \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = (s - n_h)\,\mu_L + \nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_-.$$

Etant donné que

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln_N f_i$$

ou

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln N_i + \ln_N f_i,$$

où N_i = la fraction molaire

$_Nf_i$ = le coefficient d'activité rationnel.

On peut, au lieu de l'équation précédente, écrire, en groupant les termes similaires

$$\frac{\nu_+}{RT}(\mu_+^0 - \mu_+^{0'}) + \frac{\nu_-}{RT}(\mu_-^0 - \mu_-^{0'}) + \frac{n_h}{RT}\mu_L^0 + n_h \ln a_L +$$

$$+ \nu \ln \frac{s + \nu - n_h}{s + \nu} + \nu_+ \ln_N f_+ + \nu_- \ln_N f_- = \nu_+ \ln_N f'_+ + \nu_- \ln_N f'_-. \quad (3.27)$$

Le terme d'addition $\nu \ln \frac{s+\nu-n_h}{s+\nu}$ traduit le travail de dilution A_d de la solution d'électrolyte quand on passe des ions solvatés aux ions non solvatés. Dans le premier cas, la fraction ionique des solutés sera $\frac{\nu}{s+\nu-n_h}$, dans le second $\frac{\nu}{s+\nu}$ et

$$A_d = -RT\nu \ln \frac{\nu}{s+\nu-n_h} + RT\nu \ln \frac{\nu}{s+\nu} = RT\nu \ln \frac{s+\nu-n_h}{s+\nu}$$

ou

$$\frac{A_d}{RT} = \nu \ln \frac{s+\nu-n_h}{s+\nu}.$$

Si $s \to \infty$, c.-à-d. si la solution se trouve infiniment diluée, tous les coefficients d'activité, l'activité du solvant et le rapport $\frac{s+\nu-n_h}{s+\nu}$ tendront vers l'unité, et tous les termes logarithmiques de l'équation (3.27) seront nuls; le second membre de cette équation deviendra égal à zéro. Le premier membre de l'équation devra alors être, lui aussi, égal à zéro, ce qui n'est possible qu'à condition que

$$\frac{\nu_+}{RT}(\mu_+^0 - \mu_+^{0'}) + \frac{\nu}{RT}(\mu_-^0 + \mu_-^{0'}) + \frac{n_h}{RT}\mu_L^0 = 0.$$

Pour cette raison, on peut écrire au lieu de (3.27)

$$\nu_+ \ln_N f'_+ + \nu_- \ln_N f' = \nu_+ \ln_N f_- + \nu_- \ln_N f_- + n_h \ln a_L + \nu \ln \frac{s+\nu-n_h}{s+\nu}$$

Etant donné que

$$\nu_+ \ln f_+ + \nu_- \ln f_- = \nu \ln f_\pm,$$

on a

$$\ln_N f'_\pm = \ln_N f_\pm + \frac{n_h}{\nu} \ln a_L + \ln \frac{s+\nu-n_h}{s+\nu}, \qquad (3.28)$$

où $_N f'_\pm$ est le coefficient d'activité moyen rationnel, calculé d'après Debye et Hückel et comportant l'apport de solvatation à l'énergie d'interaction; $_N f_\pm$, le coefficient d'activité moyen rationnel qui n'a trait qu'à l'interaction interionique et qui doit être confronté avec les grandeurs expérimentales correspondantes. La résolution de (3.28) par rapport à $\ln {_N f_\pm}$ fournit

$$\ln_N f_\pm = \ln_N f'_\pm - \frac{n_h}{\nu} \ln a_L - \ln \frac{s+\nu-n_h}{s+\nu}. \qquad (3.29)$$

Il ressort de (3.29) qu'avec l'augmentation de la concentration d'électrolyte le coefficient d'activité $_N f_\pm$ doit accuser un accroissement par rapport au coefficient $_N f'_\pm$ de Debye-Hückel et qu'il est susceptible d'avoir des valeurs supérieures à l'unité. En effet, lorsque la concentration de la solution augmente, a_L va décroissant ($a_L < 1$), ce qui fait augmenter le second terme d'addition. De

même, puisque l'on a généralement $n_h > \nu$, le numérateur du troisième terme d'addition doit diminuer avec l'accroissement de ν à constance de s, et le dénominateur doit augmenter, de sorte que le troisième terme d'addition doit aller croissant, tout en demeurant positif en permanence.

Afin de pouvoir procéder aux calculs, il est utile de faire subir à l'équation (3.29) quelques transformations. Si l'on prend en considération que $s = \frac{1\,000}{M_{\mathrm{L}}m}$, où M_{L} est la masse moléculaire du solvant, et m, la molalité de la solution, on aura

$$\ln \frac{s+\nu-n_h}{s+\nu} = \ln \frac{1+\frac{\nu}{s}-\frac{n_h}{s}}{1+\frac{\nu}{s}} = \ln \left(\frac{1+\frac{\nu M_{\mathrm{L}}m}{1000}-\frac{n_h M_{\mathrm{L}}m}{1000}}{1+\frac{\nu M_{\mathrm{L}}m}{1000}} \right)$$

En même temps, ${}_Nf_{\pm} = {}_mf_{\pm}(1 + 0{,}001\nu M_{\mathrm{L}}\, m)$, et l'on peut donc écrire, au lieu de (3.28),

$$\ln {}_mf_{\pm} = \ln {}_N f'_{\pm} - \frac{n_h}{\nu} \ln a_{\mathrm{L}} - \ln [1 + 0{,}001 M_{\mathrm{L}} (\nu - n_h)\, m]$$

ou

$$\lg {}_m f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{J}}{1+ab\sqrt{J}} - \frac{n_h}{\nu} \lg a_{\mathrm{L}} - \lg [1+0{,}001 M_{\mathrm{L}} (\nu-n_h)\, m], \quad (3.30)$$

si l'on substitue à $\ln {}_Nf'_{\pm}$ sa valeur selon Debye et Hückel. L'équation (3.30) comporte deux paramètres: la taille moyenne a des ions solvatés et le nombre de solvatation n_h de l'électrolyte. La théorie de Debye-Hückel prévoit que les constantes diélectriques de la solution et du solvant sont égales; or, une telle hypothèse est contraire à la réalité. Robinson et Stokes partaient d'une hypothèse analogue, mais dans leur théorie elle est plus justifiée, étant donné que la variation la plus importante de la constante diélectrique intervient dans la première couche de solvatation qui est considérée en l'occurrence comme une partie intégrante du soluté. La déduction de l'équation (3.29) implique en outre que le nombre de solvatation ne varie pas avec la concentration; cette hypothèse peut compromettre la convergence de la théorie et de l'expérience. La vérification de (3.29) a pourtant montré que cette équation s'accorde bien avec l'expérience même pour le domaine de concentration, où la notion d'atmosphère ionique est dénuée de sens physique. Le résultat ainsi obtenu doit être attribué au fait que l'équation (3.30) comporte deux constantes dont les valeurs sont déterminées par voie expérimentale.

Izmaïlov et coll. ont amélioré (1955-1957) la formule de Robinson et Stokes, en prenant en considération l'éventualité d'une dissociation incomplète et d'une association d'ions, et ils ont obtenu une meilleure convergence avec l'expérience (y compris pour les solutions non aqueuses). En s'inspirant de la théorie de l'hydratation

développée par Samoïlov, Solovkine a déduit (1961) une équation pour les coefficients d'activité, laquelle tient compte de l'interaction des ions d'électrolyte avec le solvant. Elle est en parfait accord avec les données relatives aux électrolytes mono-monovalents.

3.4. Théorie protolytique des acides et des bases

3.4.1. PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THÉORIE DE BRÖNSTED

Pour autant que l'on sache, la théorie d'Arrhenius a donné naissance à des conceptions dualistes sur la nature des acides et des bases, selon lesquelles l'ion hydrogène (proton) est considéré comme le véhicule de propriétés acides, et l'ion oxhydrile, comme le véhicule de propriétés basiques. Conformément à cette théorie, on appelle *acides* les composés fournissant par dissociation des ions hydrogène; on appelle *bases* les composés fournissant par dissociation des ions oxhydrile. Les ions hydrogène sont considérés comme des porteurs des propriétés catalytiques des acides, et les ions oxhydrile comme ceux des propriétés catalytiques des bases.

L'activité catalytique est d'ailleurs considérée dans cette théorie comme une des particularités les plus importantes des acides et des bases. La mesure de la vitesse des réactions catalytiques telles que la mutation du glucose, c.-à-d. la conversion de l'α-glucose en un mélange équilibré d'α-glucose et de β-glucose



$$\alpha\text{-glucose} = \alpha\text{-glucose} + \beta\text{-glucose}$$

a même été utilisée en tant que méthode de détermination de la concentration en ions hydrogène. Toutefois, de nombreuses recherches ont mis en évidence que le pouvoir catalytique n'est pas l'apanage des ions hydrogène ou oxhydrile. La fonction de catalyseur peut être aussi bien remplie par des acides et bases non ionisés, des anions d'acides, des dérivés de l'aniline et par d'autres composés. Il s'ensuit que si l'on considère l'activité catalytique comme le caractère distinctif d'un acide ou d'une base, leur définition devra être révisée. On ne saurait considérer les ions hydrogène et oxhydrile comme étant les uniques porteurs des propriétés acides et basiques.

La nécessité d'une révision de la théorie des acides et des bases due à Arrhenius est devenue encore plus évidente après la découverte du phénomène de solvatation ionique, surtout lorsque l'on a connu les effets énergétiques liés à ce phénomène. En effet, l'énergie d'hydratation chimique d'un ion hydrogène se chiffre à environ 260 kcal/ion-g, dont 160 à 180 kcal reviennent à la formation d'un ion hydroxonium, c.-à-d. à la réaction



$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Etant donné que

$$-\Delta G = RT \ln K, \qquad (3.31)$$

où K est la constante d'équilibre pour la réaction de formation de l'ion hydroxonium

$$K = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H^+} a_{H_2O}},$$

on en déduit que, si l'on en juge d'après la valeur du potentiel thermodynamique ΔG, le rapport entre les activités des ions hydroxonium et des ions hydrogène libres doit être, aux températures ordinaires, de l'ordre de

$$\frac{a_{H_3O^+}}{a_{H^+}} = 10^{140}.$$

On constate donc que dans les solutions aqueuses les ions hydrogène libres sont pratiquement inexistants et, par voie de conséquence, ils ne peuvent être porteurs des propriétés acides.

Une théorie des acides et des bases qui ne contredit ni le phénomène d'hydratation, ni les données récentes relatives à la catalyse acide et basique a été proposée à peu près simultanément par Brönsted et Lowry (1923). C'est Brönsted qui a le plus considérablement contribué à l'élaboration de cette théorie, aussi porte-t-elle habituellement son nom.

La théorie de Brönsted définit l'acide comme un composé susceptible de céder un proton dans des conditions données, et la base, comme un composé capable de le gagner dans des conditions données:

$$\text{acide} = \text{base} + \text{proton} \tag{3.32}$$

Cette théorie est moniste, car elle définit les acides et les bases en se guidant sur leur comportement vis-à-vis d'un critère commun qu'est le proton. Pour cette raison, elle est aussi appelée *théorie protolytique des acides et des bases.*

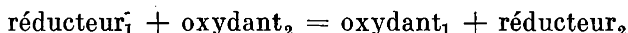
Selon la théorie protolytique, la faculté d'un composé donné de faire office d'acide ou de base dépend des conditions concrètes de son existence. Le composé considéré peut, dans telles conditions, remplir la fonction de donneur de protons et être un acide, et dans telles autres, devenir leur accepteur, c.-à-d. être une base. Si une particule quelconque perd son proton, autrement dit si elle manifeste les propriétés d'un acide, ce proton devra nécessairement être gagné par une autre particule qui jouera de la sorte le rôle de base. Cette réaction étant dans une certaine mesure réversible, le résidu de la première particule, résultant de la perte du proton, doit jouir de certaines propriétés basiques. Il est susceptible de regagner le proton en le reprenant à la particule sur laquelle il s'est précédemment fixé, cette dernière devant de ce fait posséder certaines propriétés acides. Etant donné que dans les solutions il n'existe point de protons libres, deux paires d'acides et de bases mutuellement liés

doivent intervenir dans un équilibre acide-base :



$$\text{acide}_1 + \text{base}_2 = \text{base}_1 + \text{acide}_2 \quad (3.33)$$

Cette équation générale de l'équilibre acide-base rappelle * l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction



$$\text{réducteur}_1 + \text{oxydant}_2 = \text{oxydant}_1 + \text{réducteur}_2$$

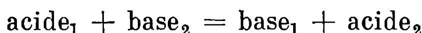
où les propriétés d'oxydo-réduction sont liées à la faculté des composés de céder ou de gagner un électron. Ainsi, dans la réaction



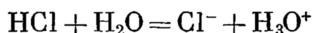
$$Cu^+ + Fe^{3+} = Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

un électron passe des ions cuivreux aux ions ferriques. Les ions cuivre monovalent seront donc réducteurs, et les ions fer trivalent, oxydants. En raison de la réversibilité de la réaction, les électrons peuvent passer des ions ferreux aux ions cuivriques, de sorte que les ions fer divalent joueront le rôle de réducteur, et les ions cuivre divalent, le rôle d'oxydant.

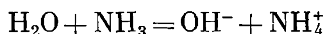
Les deux paires acide-base assurant l'équilibre sont appelées *paires acide-base correspondants* ou *conjugués*



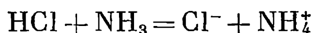
$$\text{acide}_1 + \text{base}_2 = \text{base}_1 + \text{acide}_2$$



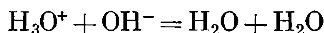
$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$$



$$H_2O + NH_3 = OH^- + NH_4^+$$



$$HCl + NH_3 = Cl^- + NH_4^+$$



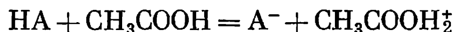
$$H_3O^+ + OH^- = H_2O + H_2O$$

Selon la théorie de Brönsted, les acides et les bases peuvent donc être représentés par des molécules non dissociées (telles HCl et NH_3), par des ions positifs et négatifs (tels NH_4^+ et Cl^-).

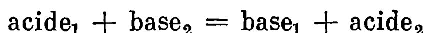
Les notions d'« acide » et de « base » ont un caractère relatif et ne se justifient que dans certaines conditions concrètes. Un même composé peut être, suivant la nature du solvant, soit un acide, soit une base. Ainsi, par exemple, l'eau joue le rôle d'acide en solution ammoniacale, et le rôle de base dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. La force relative des acides et des bases varie elle aussi en fonction de la nature du solvant. Si l'on utilise comme solvant l'acide acétique, dont les propriétés basiques sont plus faiblement marquées par rapport à l'eau, on constatera que les acides minéraux entièrement dissociés dans les solutions aqueuses seront de faibles électrolytes au sein de l'acide acétique. Leur dissociation dans

* Cette analogie est essentiellement due au fait que les protons, de même que les électrons (mais dans une mesure beaucoup plus faible, parce qu'ils sont plus lourds), présentent une grande mobilité et sont susceptibles de passer d'une particule (acide) à une autre (base).

l'acide acétique

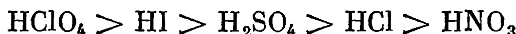


$$HA + CH_3COOH = A^- + CH_3COOH_2^+$$



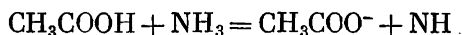
$$\text{acide}_1 + \text{base}_2 = \text{base}_1 + \text{acide}_2$$

sera incomplète, et la constante de dissociation dépendra de la nature de l'acide. Dans l'acide acétique utilisé comme solvant la force des acides minéraux va décroissant dans la série suivante:

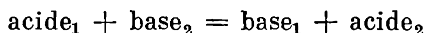


$$HClO_4 > HI > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

Par contre, dans l'ammoniac liquide, qui est une base plus forte que l'eau, on constate que même les acides, notamment l'acide acétique, se trouvent quasi totalement dissociés:



$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH$$



$$\text{acide}_1 + \text{base}_2 = \text{base}_1 + \text{acide}_2$$

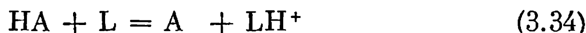
L'acide acétique est un *solvant différenciateur*, et l'ammoniac, de même que l'eau, un *solvant niveleur* par rapport aux acides. L'effet qu'ils produisent sur la dissociation des bases sera inverse. Dans les solvants aprotiques, tel le benzène, les acides et les bases seront à l'état non dissocié. Toutefois, s'ils sont présents ensemble, ils peuvent donner lieu à une réaction acide-base.

3.4.2. ÉQUATIONS DE BRÖNSTED

En s'inspirant de la théorie protolytique, on a déduit des équations permettant de donner une caractéristique quantitative de la force des acides et des bases et d'établir le rapport entre cette force et les propriétés catalytiques de ces derniers.

3.4.2.1. Constante d'équilibre protolytique et sa dépendance vis-à-vis de la nature du solvant

L'interaction protolytique d'un acide HA avec un solvant L est traduite par l'équation



$$HA + L = A + LH^+ \qquad (3.34)$$

à laquelle correspond une constante d'équilibre protolytique (*constante de protolyse*) K_{HAL} qui sert de mesure de la force de l'acide dans le solvant L:

$$K_{HAL} = \frac{a'_{A^-} a'_{LH^+}}{a'_{HA} a'_L} \qquad (3.35)$$

Dans (3.35) les activités a' sont rapportées à une solution infiniment diluée dans le solvant considéré.

L'équilibre acide-base peut être représenté comme la superposition de deux réactions



$$HA = H^+ + A^- \qquad (3.36)$$

et



$$H^+ + L = LH^+ \qquad (3.37)$$

possédant chacune sa propre constante d'équilibre acide

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} a'_{A^-}}{a'_{HA}} \qquad (3.38)$$

et

$$K_{LH^+} = \frac{a_{H^+} a'_L}{a'_{HA^+}}. \qquad (3.39)$$

Il est facile de se rendre compte que

$$K_{HAL} = \frac{K_{HA}}{K_{LH^+}}. \qquad (3.40)$$

Pour expliquer l'influence qu'exerce la nature du solvant sur les réactions de protolyse et sur la force des acides, Brönsted choisit comme milieu standard un certain solvant hypothétique à constante diélectrique infiniment grande $D = \infty$, pour lequel, au lieu des constantes K_{HA} et K_{LH^+}, il faut utiliser d'autres constantes, à savoir les constantes d'acidité propre

$$K_{HA}^{\infty} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}^{\infty}}{a_{HA}^{\infty}}; \qquad (3.41)$$

$$K_{LH^+}^{\infty} = \frac{a_{H^+} a_L^{\infty}}{a_{LH^+}^{\infty}}, \qquad (3.42)$$

qui ne dépendent pas de la nature du milieu. Les activités a^{∞} dans un milieu à $D = \infty$ sont égales aux activités a' dans un milieu à D donnée, multipliées par les coefficients d'activité dans le solvant considéré, qui sont rapportés aux coefficients caractéristiques du milieu standard:

$$a^{\infty} = a' f_0^{\infty}. \qquad (3.43)$$

La grandeur f_0^{∞} est définie comme la variation de l'énergie d'interaction, résultant du passage du milieu standard au milieu considéré. L'énergie d'interaction est d'ailleurs évaluée d'après la formule de Born:

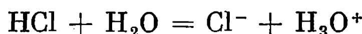
$$\lg f_0^{\infty} = \frac{g^*}{RT} = \frac{e^2 z^2 N_A}{2RTr} - \frac{e^2 z^2 N_A}{2RTr}\left(1 - \frac{1}{D}\right) = \frac{e^2 z^2 N_A}{2DRTr}. \qquad (3.44)$$

La combinaison de (3.40), (3.41), (3.42), (3.43) et (3.44) fournit l'équation de Brönsted traduisant la force d'un acide en tant que

fonction des acidités propres, des charges de l'acide z_{HA} et des ions lyonium z_{LH^+}, des rayons des anions de l'acide r_{A^-} et du solvant r_L, ainsi que de la permittivité diélectrique du milieu

$$\lg K_{HAL} = \lg \frac{K_{HA}^{\infty}}{K_{LH^+}^{\infty}} - \frac{e^2 N_A}{2{,}3 \cdot DRT} \left(\frac{2z_{HA} - 1}{r_{A^-}} - \frac{2z_{LH^+} - 1}{r_L} \right). \qquad (3.45)$$

Il ressort de (3.45) que la force d'un acide K_{HAL} est d'autant plus élevée que le rapport $K_{HA}^{\infty}/K_{LH^+}^{\infty}$ est plus grand, c.-à-d. qu'elle croît avec l'augmentation de l'acidité propre de HA et avec le décroissement de l'acidité propre de LH^+. Le caractère de l'influence qu'exerce la constante diélectrique sur K_{HAL} dépend de la charge de l'acide HA. C'est ainsi que pour la réaction



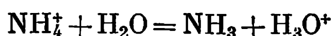
$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$$

où $z_{HA} = 0$ et $z_{LH^+} = +1$, si $r_{A^-} = r_L = r$, l'équation (3.45) est simplifiée et donne

$$\lg K_{HAL} = \lg \frac{K_{HA}^{\infty}}{K_{LH^+}^{\infty}} - \frac{e^2 N_A}{2{,}3 DRTr}. \qquad (3.46)$$

La grandeur K_{HAL} doit en l'occurrence diminuer avec l'accroissement de la constante diélectrique du solvant.

Si la fonction de l'acide de Brönsted HA est remplie par un cation, comme c'est le cas de la réaction



$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$$

on aura

$$z_{HA} = +1, \qquad z_{LH^+} = +1$$

et

$$\lg K_{HAL} = \lg \frac{K_{HA}^{\infty}}{K_{LH^+}^{\infty}}, \qquad (3.47)$$

c.-à-d. que K_{HAL} ne dépendra que du rapport des propriétés acides de HA et LH^+, et non point de la constante diélectrique du milieu. Si le système des acides conjugués reste invarié, la constante d'équilibre protolytique ne devra dépendre ni de la composition du milieu, ni de sa constante diélectrique. Ainsi, dans un solvant mixte eau-alcool, l'acide conjugué LH^+ sera représenté, quelles que soient les teneurs relatives en constituants, par l'ion H_3O^+, car les propriétés basiques de l'eau sont plus marquées que celles de l'alcool, et partant

$$\lg K_{HAL} = \lg \frac{K_{HA}^{\infty}}{K_{H_3O^+}^{\infty}}.$$

Pour un certain nombre d'acides et de solvants, ces conséquences tirées de l'équation (3.44) sont en accord qualitatif avec l'expé-

rience. En même temps, l'équation de Brönsted ne peut servir de base satisfaisante pour des calculs quantitatifs à cause de plusieurs admissions qu'on avait faites afin de simplifier la déduction de cette équation. Ainsi, la nature du solvant n'est caractérisée que par la valeur de la constante diélectrique, la nature de l'acide, par la valeur de sa charge seulement, l'énergie de l'interaction entre particules se ramène au terme d'addition qui la représente dans l'équation de Born, etc. En outre, les rapports quantitatifs obtenus par Brönsted reflètent ses conceptions de l'équilibre acide-base. Ces conceptions s'avèrent elles aussi simplifiées. Elles postulent notamment l'intégralité du transfert de proton, font abstraction du rôle que joue la liaison hydrogène dans les phénomènes de protolyse, de l'éventualité d'une interaction chimique qui ne se ramène pas à un transfert de proton, etc. Des recherches réalisées par la suite par Lewis, Oussanovitch, Izmaïlov et plusieurs autres savants ont permis de remédier à quelques-uns de ces défauts.

3.4.2.2. Influence de la force ionique d'une solution sur la vitesse des réactions ioniques

Il y a lieu de noter que, non seulement l'équilibre, mais aussi la cinétique des réactions mettant en jeu des ions dépend des coefficients d'activité et par conséquent de la force ionique de la solution.

Brönsted a supposé que les réactions ioniques passent par un stade de formation d'un complexe intermédiaire portant une charge, dont la décomposition ultérieure fournit les produits finals de la réaction



$$A^{z_A} + B^{z_B} = R^{z_R} \rightarrow \text{produits de la réaction}$$

La charge z_R du complexe R est égale à la somme des charges des particules réagissantes z_A et z_B, considérées avec leurs signes.

La vitesse de la réaction, qu'on supposera déterminée par le stade de décomposition du complexe (stade modérateur), pourra alors s'écrire :

$$v = k_R c_R. \qquad (3.48)$$

Le complexe est en équilibre avec les ions initiaux, et sa concentration peut être trouvée à partir de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{c_R}{c_A c_B} \cdot \frac{f_R}{f_A f_B}. \qquad (3.49)$$

La substitution de la valeur trouvée de c_R dans l'équation traduisant la vitesse de la réaction donne

$$v = k_R K c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_R} = k_0 c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_R}$$

ou

$$\frac{v}{c_A c_B} = k = k_0 \frac{f_A f_B}{f_R}$$

et, sous forme logarithmique,

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{f_A f_B}{f_R}, \qquad (3.50)$$

où k_0 est la constante de vitesse à $f_A = f_B = f_R = 1$, c.-à-d. lorsque les forces d'interaction sont nulles (ou bien lorsque la force ionique est égale à zéro).

Les coefficients d'activité peuvent être soit établis par voie expérimentale, soit être présentés sous forme de fonction de la force ionique. Ainsi, pour des solutions suffisamment diluées, où la loi limite de Debye-Hückel est valable, on a

$$\lg f_A = -z_A^2 h \sqrt{J},$$
$$\lg f_B = -z_B^2 h \sqrt{J},$$
$$\lg f_R = -(z_A + z_B)^2 h \sqrt{J}$$

et au lieu de (3.50) on peut écrire

$$\lg k = \lg k_0 + z_A z_B 2h\sqrt{J}. \qquad (3.51)$$

Il ressort de (3.51) que si une seule des particules réagissantes n'est pas chargée (z_A ou z_B est égale à zéro), la variation de la force ionique n'influera pas sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction. Si les particules réagissantes ont des charges de même signe, la vitesse de la réaction ira croissant avec l'augmentation de la force ionique (effet catalytique positif), et si les charges ont des signes contraires, elle accusera un déclin (effet catalytique négatif). L'équation (3.51) permet donc de présager la variation de la vitesse de la réaction en fonction de la force ionique si l'on connaît les charges des entités intervenant dans la réaction ; elle permet également de trouver le signe et l'importance de la charge des particules réagissantes d'après le caractère de la relation $\lg k - \sqrt{J}$.

3.4.2.3. Relation entre la force d'un acide (d'une base) et la vitesse de la réaction qu'il (elle) catalyse

Selon la théorie protolytique de Brönsted, l'action catalytique d'un acide A tient au fait qu'il peut céder son proton à un corps en cours de transformation chimique, et l'action catalytique d'une base B est due à son aptitude à gagner le proton perdu par le composé en réaction. Dans les deux cas, il y a formation d'un complexe intermédiaire qui peut se transformer en produits finals de la réaction plus facilement que les corps de départ eux-mêmes. Il est donc permis

de croire qu'une relation doit exister entre la constante d'équilibre acide K_A, caractérisant la force de l'acide *, d'une part, et la constante de vitesse k_A de la réaction qu'il catalyse, d'autre part. Brönsted a traduit cette relation sous forme d'une équation

$$k_A = \text{const}\, K_A^{\alpha}, \tag{3.52}$$

où α = un certain facteur supérieur à zéro et inférieur à l'unité. Une équation analogue est également valable pour la catalyse par les bases

$$k_B = \text{const}\, K_B^{\alpha}, \tag{3.53}$$

où k_B = la constante de vitesse de la réaction catalysée par les bases
K_B = la constante d'ionisation (de fixation du proton) de la base correspondante.

Les équations (3.52) et (3.53), appelées, tout comme (3.45) et (3.51), *équations de Brönsted*, s'accordent parfaitement avec l'expérience et présentent un grand intérêt. Elles traduisent la relation entre les caractéristiques thermodynamiques (constantes d'équilibre K_A ou K_B) et les caractéristiques cinétiques (constantes de vitesse k_A ou k_B) de la réaction.

En partant des équations de Brönsted, on peut conclure que la variation de l'énergie d'activation d'une réaction à une autre dans une série de réactions analogues doit s'effectuer parallèlement à la variation du potentiel isobare. En effet, la constante d'équilibre de la réaction considérée peut être traduite par l'intermédiaire de la variation du potentiel isobare standard

$$-\Delta G = RT \ln K$$

et en même temps la constante de vitesse de la réaction catalysée est liée d'une façon exponentielle à son énergie d'activation u_a

$$k = \text{const}\, e^{-\frac{u_a}{RT}}$$

ou

$$-u_a = \text{const} + RT \ln k.$$

* Pour un solvant donné L on peut utiliser, au lieu de la constante de protolyse

$$K_{HAL} = \frac{a_{A^-} a_{LH^+}}{a_{HA} a_L}$$

la constante de dissociation de l'acide K_A:

$$K_A = \frac{a_{A^-} a_{LH^+}}{a_{HA}}.$$

Pour deux acides A_1 et A_2 catalysant une même réaction on peut écrire

$$-\Delta G_1 = RT \ln K_{A_1},$$
$$-\Delta G_2 = RT \ln K_{A_2}$$

et

$$-u_{a1} = \text{const} + RT \ln k_{A_1},$$
$$-u_{a2} = \text{const} + RT \ln k_{A_2},$$

ce qui donne, compte tenu de (3.52),

$$\Delta u_a = \alpha \Delta (\Delta G), \tag{3.54}$$

c.-à-d. que la variation de l'énergie d'activation constitue une certaine fraction de celle du potentiel isobare.

En recourant à une certaine simplification, on peut substituer ΔH à la variation du potentiel thermodynamique dans l'équation (3.54) :

$$\Delta u_a = \alpha \Delta (\Delta H)$$

ou bien on peut la remplacer par l'effet thermique de la réaction sous pression constante :

$$\Delta u_a = -\alpha \Delta \overline{Q}_r.$$

Il découle de cette dernière équation que l'augmentation de l'effet thermique dans une série de réactions analogues donne lieu à un décroissement de l'énergie d'activation.

PARTIE II

PHÉNOMÈNES DE DÉSÉQUILIBRE INTERVENANT DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

Une solution d'électrolyte est en équilibre si dans toutes ses régions suffisamment grandes devant les dimensions des ions, tous les facteurs intensifs ont une même valeur. En d'autres termes, la condition de l'équilibre consiste dans l'absence de gradients des facteurs intensifs. Pour remplir cette condition, il est nécessaire que

1° la température de la solution soit égale dans toutes ses régions (T = const, $dT/dx = 0$);

2° la pression (ou la densité) de la solution soit constante ($P =$ = const, $dP/dx = 0$);

3° il n'y ait pas de différence de potentiels entre les différentes zones de la solution (ψ = const, $d\psi/dx = 0$);

4° le potentiel chimique de la solution soit le même dans différentes zones (μ = const, $d\mu/dx = 0$), ou bien, si l'on prend en considération que μ est fonction de l'activité (de la concentration), a = const, $da/dx = 0$ [(c = const, $dc/dx = 0$)].

Si une seule des conditions énumérées n'est pas remplie, le système deviendra le siège de phénomènes de diffusion thermique, de migration, de conductibilité électrique ou de diffusion moléculaire, la conséquence en étant la disparition du gradient en question et l'établissement d'un équilibre. La conductibilité électrique a pour cause un gradient du champ électrique $d\psi/dx$, la diffusion moléculaire, un gradient du potentiel chimique ou, pour simplifier, un gradient de concentration dc/dx. Etant donné que dans les solutions d'électrolytes il y a diffusion d'ions, c.-à-d. de particules chargées dont les vitesses de mouvement sont inégales, la diffusion doit dans ce cas subir l'effet combiné des gradients de concentration et de potentiel. Sous ce rapport, la diffusion est un phénomène plus complexe que la conductibilité électrique.

CHAPITRE IV

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

4.1. Notions fondamentales

Suivant la nature et la valeur de la conductibilité électrique, toutes les substances peuvent être divisées conventionnellement en cinq groupes.

1° *Corps non conducteurs ou isolants.* On n'y observe pas de circulation de courant même si l'on y applique des champs électriques d'une intensité très élevée. On classe habituellement parmi les isolants les matières dont la résistivité (résistance spécifique) ρ est supérieure à 10^8 ohm·cm.

2° *Conducteurs de première espèce (de première classe) ou corps conducteurs d'électrons.* Ils englobent les métaux, des matières carbonées et certains oxydes. Le passage du courant dans les conducteurs de première espèce est assuré par les électrons. La résistivité ρ des conducteurs de première espèce est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} ohm·cm, le coefficient de température de conductibilité électrique est négatif, c.-à-d. qu'avec l'élévation de température la conductibilité électrique baisse.

3° *Semiconducteurs.* Ce sont les corps (certains corps intermédiaires entre les métaux et les métalloïdes, substances intermétalliques, sels, composés organiques) dans lesquels le courant électrique circule à la faveur des électrons et des trous. Les valeurs de leur conductibilité électrique les placent entre les isolants et les métaux, alors que leur ρ varie dans de larges limites allant de 10^{-5} à 10^5 ohm·cm. Le coefficient de température de conductibilité électrique des semiconducteurs est positif.

4° *Conducteurs de seconde espèce (de seconde classe) ou conducteurs ioniques*, qui sont des corps dans lesquels le passage du courant électrique est assuré par les ions. On classe parmi ces corps de nombreux sels solides ($10^3 \leqslant \rho \leqslant 10^8$ ohm·cm), les substances fondues dissociées en ions ($10^{-1} < \rho < 10$ ohm·cm) et les solutions d'électrolytes ($1/n\ 10^0 \leqslant \rho \leqslant 10^6$ ohm·cm). Le coefficient de température de conductibilité électrique des conducteurs ioniques est positif.

5° *Conducteurs mixtes*, qui sont des corps alliant la conductibilité électronique à la conductibilité ionique et dont l'exemple type est

donné par les solutions de métaux alcalins et alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide et par certains sels solides. La valeur de leur conductibilité électrique ainsi que le signe du coefficient de température de conductibilité dépendent de la composition du conducteur (à savoir des proportions des composantes électronique et ionique) et de la température, en variant à partir des valeurs caractéristiques des conducteurs purement ioniques jusqu'aux valeurs propres aux métaux.

Nous envisagerons dans ce qui suit les conducteurs ioniques de préférence — les solutions d'électrolytes — , et nous nous bornerons à un tour d'horizon de certains autres groupes de conducteurs.

La conductibilité (conduction) électrique d'un électrolyte est présentée soit comme la conductibilité spécifique (*conductivité*) $\varkappa$, soit comme la conductance équivalente (*molaire*) λ.

La *conductivité* correspond à la conductibilité électrique d'une couche d'électrolyte comprise entre deux faces opposées d'un cube aux arêtes de 1 cm. Elle est l'inverse de la résistivité ρ d'une solution et se mesure en $\mathrm{ohm}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$:

$$\varkappa=\frac{1}{\rho}.$$

La *conductance équivalente* (*molaire*) λ n'est autre que la conductibilité d'une couche d'électrolyte de 1 cm d'épaisseur, comprise entre deux électrodes identiques d'une surface telle que le volume d'électrolyte enfermé entre elles contienne un équivalent-gramme (une molécule-gramme) de soluté. Il existe entre la conductance équivalente et la conductivité les relations suivantes:

$$\lambda=\frac{\varkappa}{zc} \quad \text{et} \quad \lambda=\varkappa\frac{V}{z},$$
$$\lambda_m=\frac{\varkappa}{c} \quad \text{et} \quad \lambda_m=\varkappa V, \tag{4.1}$$
$$\lambda_m=z\lambda,$$

où c = la concentration de l'électrolyte en Eq-g/ml (ou mole/ml)
V = le volume de la solution d'électrolyte contenant, pour la concentration c considérée, une mole de soluté; la dimension de λ est de $\mathrm{ohm}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^2$.

Les électrolytes sont des conducteurs de seconde classe; le passage du courant électrique y est assuré par les ions, aussi la conductibilité électrique des électrolytes est-elle fonction des charges des ions, de la vitesse de leur migration, etc.

Soit une solution d'électrolyte placée entre deux électrodes (fig. 10) et qui possède une aire de section égale à Ω. Supposons en outre que l soit la distance entre deux points au sein de la solution d'électrolyte, dans le voisinage immédiat de la surface des électrodes,

et $\Delta\psi$, la chute de potentiel sur cette longueur l. Il doit alors exister dans la solution d'électrolyte un gradient de champ ψ':

$$\psi' = -\frac{d\psi}{dx} = \frac{\Delta\psi}{l}, \tag{4.2}$$

Si la charge d'un ion i est égale à q_i, il subira l'action d'une force électrique ${}_{\text{él}}y_i$:

$${}_{\text{él}}y_i = q_i\psi'. \tag{4.3}$$

Poussé par cette force, l'ion se met en mouvement à une certaine vitesse v_i dans une direction parallèle au champ électrique. Etant

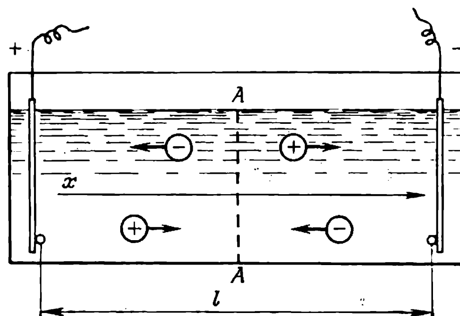


Fig. 10. Passage du courant à travers les solutions électrolytiques (schéma)

donné que le mouvement s'effectue dans un milieu possédant une certaine viscosité, il devra nécessairement engendrer une force de frottement ${}_{\text{fr}}y_i$:

$${}_{\text{fr}}y_i = {}_{\text{fr}}k_i v_i, \tag{4.4}$$

où ${}_{\text{fr}}k_i$ = le coefficient de frottement.

Sous l'effet combiné des deux forces (jusqu'au moment où elles seront mutuellement compensées), l'ion doit se déplacer avec une certaine accélération a_i qui est fonction de sa masse m_i :

$$m_i a_i = q_i\psi' - {}_{\text{fr}}k_i v_i. \tag{4.5}$$

Compte tenu de ce que

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} \quad \text{ou} \quad a_i = \frac{d^2x}{dt^2}, \tag{4.6}$$

où t est le temps, on peut obtenir à l'issue de quelques transformations l'expression suivante au lieu de (4.5)

$$q_i\psi' dx = m_i \frac{d^2x}{dt^2}\, dx + {}_{\text{fr}}k_i v_i\, dx \tag{4.7}$$

ou

$$q_i\psi'\,dx = d\left(\frac{1}{2}m_i v_i^2\right) + {}_{\text{fr}}k_i v_i\,dx. \tag{4.8}$$

Ainsi, la force électrique, d'une part, confère à l'ion une certaine énergie cinétique $d\,(1/2m_i v_i^2)$ qui le déplace dans la direction du champ et, de l'autre, surmonte le frottement ${}_{\text{fr}}k_i v_i\,dx$ qui s'oppose à ce déplacement.

A partir de (4.5), par substitution dans cette équation de la valeur de a_i tirée de (4.6), suivie de l'intégration, on peut trouver l'équation du mouvement d'un ion dans un champ électrique:

$$v_i = \frac{q_i\psi'}{{}_{\text{fr}}k_i}\left(1 - e^{-\frac{{}_{\text{fr}}k_i t}{m_i}}\right). \tag{4.9}$$

Le coefficient de frottement interne étant, en valeur absolue, nettement supérieur à la masse de l'ion (${}_{\text{fr}}k_i \gg m_i$), il en résulte qu'au bout d'un court laps de temps τ la valeur de $e^{-\frac{{}_{\text{fr}}k_i\tau}{m_i}}$ deviendra notablement inférieure à l'unité, donc on pourra la négliger. L'ion se déplacera à une vitesse constante

$$v_i = \frac{q_i\psi'}{{}_{\text{fr}}k_i}. \tag{4.10}$$

La substitution à q_i, dans l'équation (4.10), du produit z_+e pour les ions positifs et z_-e pour les ions négatifs donne les expressions suivantes pour la vitesse de migration des cations v_+ et des anions v_-:

$$v_+ = \frac{z_+e}{{}_{\text{fr}}k_+}\cdot\frac{\Delta\psi}{l} = -\frac{z_+e}{{}_{\text{fr}}k_+}\cdot\frac{d\psi}{dx}; \tag{4.11}$$

$$v_- = \frac{z_-e}{{}_{\text{fr}}k_-}\cdot\frac{\Delta\psi}{l} = \frac{z_-e}{{}_{\text{fr}}k_-}\cdot\frac{d\psi}{dx}. \tag{4.12}$$

Pour $\frac{\Delta\psi}{l} = 1$, on a

$$v_+ = \frac{z_+e}{{}_{\text{fr}}k_+} \equiv v_+^0 \quad \text{et} \quad v_- = \frac{z_-e}{{}_{\text{fr}}k_-} \equiv v_-^0, \tag{4.13}$$

où $v_\mp^0$ et v_-^0 sont les vitesses de migration des ions dans le milieu considéré pour un gradient de champ égal à l'unité. Elles s'appellent *vitesses absolues de migration des ions* et se mesurent en $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Il est évident que

$$v_i = \pm v_i^0\frac{d\psi}{dx}. \tag{4.14}$$

La capacité des solutions d'électrolytes de transporter le courant électrique, autrement dit leur conductibilité électrique, est liée à la migration des ions sous l'effet du champ électrique. Etant donné

que les ions positifs et les ions négatifs se déplacent dans les sens contraires, on a

$$I = I_+ + I_-, \tag{4.15}$$

où I = le courant total, passant à travers la solution,
I_+ et I_- = les composantes du courant total, qui se rapportent aux cations et aux anions respectivement.

Si l'on choisit, à l'intérieur de la solution d'électrolyte, une certaine frontière imaginaire AA (fig. 10) ayant une aire de section Ω, l'intensité du courant sera égale au nombre des charges positives et négatives franchissant cette frontière par unité de temps. En une seconde, cette frontière est franchie par la totalité des ions disposés, par rapport à celle-ci, à une distance numériquement égale ou inférieure à leur vitesse de migration. Il s'agit donc de l'ensemble des particules contenues dans un volume $v_i\Omega$:

$$I_+ = n_+\Omega v_+^0 \frac{\Delta\psi}{l} z_+e \tag{4.16}$$

et

$$I_- = n_-\Omega v_-^0 \frac{\Delta\psi}{l} z_-e, \tag{4.17}$$

où n_+ et n_- = les nombres de cations et d'anions contenus dans 1 ml de la solution.

On en déduit que

$$I = I_+ + I_- = \Omega e \frac{\Delta\psi}{l} (n_+z_+v_+^0 + n_-z_-v_-^0). \tag{4.18}$$

Pour un électrolyte binaire, à dilution infinie, on peut admettre que $\alpha = 1$, $z_+ = z_- = z$ et $n_+ = n_- = n$ (n étant le nombre de molécules d'électrolyte contenues dans 1 ml de la solution) et simplifier l'équation (4.18) en la mettant sous la forme

$$I = I_+ + I_- = nze\Omega (v_+^0 + v_-^0) \frac{\Delta\psi}{l}. \tag{4.19}$$

La multiplication et la division du troisième membre de l'équation (4.19) par le nombre d'Avogadro N_A donne

$$I = I_+ + I_- = czF\Omega (v_+^0 + v_-^0) \frac{\Delta\psi}{l}, \tag{4.20}$$

où $c = n/N_A$ est la concentration de l'électrolyte en mole·l^{-1}. Les vitesses de migration v_+^0 et v_-^0 des ions étant très faibles, on a recours en électrochimie à des grandeurs qui sont F fois supérieures. Elles sont appelées *mobilités ioniques* ou *conductibilités ioniques*

$$\lambda_+^0 = Fv_+^0 \quad \text{et} \quad \lambda_-^0 = Fv_-^0. \tag{4.21}$$

En substituant aux mobilités ioniques λ_+^0 et λ_-^0 les vitesses v_+^0 et v_-^0, dans l'équation (4.20), on pourra écrire

$$I = I_+ + I_- = zc\Omega\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)\,\frac{\Delta\psi}{l} \tag{4.22}$$

ou bien, lorsque $\alpha \neq 1$,

$$I = I_+ + I_- = \alpha zc\Omega\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)\,\frac{\Delta\psi}{l}. \tag{4.23}$$

En procédant de la sorte pour les courants électriques transportés par les cations et les anions, on a

$$I_+ = \alpha z_+ c\Omega\lambda_+^0\,\frac{\Delta\psi}{l} \tag{4.24}$$

et

$$I_- = \alpha z_- c\Omega\lambda_-^0\,\frac{\Delta\psi}{l}. \tag{4.25}$$

Les équations (4.18) et (4.23) traduisent l'intensité du courant par la concentration de l'électrolyte, son degré de dissociation, ainsi que par les charges et les mobilités des ions résultant de cette dissociation.

La loi d'Ohm

$$\Delta\psi = RI$$

et l'équation (4.23) permettent de déduire l'expression suivante pour la résistance R d'une solution:

$$R = \frac{l}{\alpha zc\Omega\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}. \tag{4.26}$$

Etant donné que $R = \rho\frac{l}{\Omega}$, où ρ est la résistivité, on a

$$\rho = \frac{1}{\alpha zc\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}. \tag{4.27}$$

Puisque $\rho = \frac{1}{\varkappa}$, on a

$$\varkappa = \alpha zc\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0), \tag{4.28}$$

et compte tenu de ce que $\lambda = \frac{\varkappa}{zc}$, on peut écrire *

$$\lambda = \alpha\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) = \alpha\lambda_0, \tag{4.29}$$

---

* Etant donné que la valeur expérimentale de la conductivité $\varkappa$ comporte la conductibilité électrique propre du solvant, il faut, en procédant au calcul de la conductance équivalente λ, utiliser la valeur de $\varkappa$ corrigée compte tenu de cet effet.

où λ_0 est la *conductance équivalente à concentration nulle* ou, ce qui revient au même, à *dilution infinie* ($\lambda_0 = \lambda_\infty$).

La confrontation des équations (4.23) et (4.29) met en évidence que la conductance équivalente correspond à une quantité d'électricité transportée par 1 Eq-g en 1 s (et qui n'est autre que l'intensité du courant) à travers une section transversale de 1 cm², le gradient de champ étant de 1 V/cm.

Dans certains cas, il s'avère nécessaire de connaître la fraction de courant transportée par chaque espèce ionique séparément, autrement dit ce qu'on appelle *nombre de transport* des ions positifs et négatifs.

Dans les équations

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \tag{4.30}$$

et

$$t_- = \frac{I_-}{I} \tag{4.31}$$

t_+ et t_- = les nombres de transport des ions positifs et négatifs respectivement.

La substitution dans les équations (4.30) et (4.31) des valeurs de I, I_+ et I_- tirées de (4.23) à (4.25) permet de trouver des expressions pour les nombres de transport d'un électrolyte binaire par l'intermédiaire des mobilités ioniques

$$t_+ = \frac{\lambda_+^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \tag{4.32}$$

et

$$t_- = \frac{\lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}. \tag{4.33}$$

Ici

$$t_+ + t_- = 1. \tag{4.34}$$

Pour tout électrolyte ainsi que pour les solutions contenant plusieurs électrolytes, le nombre de transport de l'espèce ionique i est exprimable par l'équation

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i}. \tag{4.35}$$

Dans ce cas

$$\sum t_i = 1, \tag{4.36}$$

où l'addition s'effectue pour toutes les espèces ioniques.

4.2. Principes de la détermination expérimentale de la conductibilité électrique des solutions d'électrolytes

4.2.1. MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS

La conductibilité électrique des solutions d'électrolytes est généralement déterminée à l'aide d'un montage à pont utilisé pour la mesure de la résistance des conducteurs de première classe. Lorsqu'il s'agit des solutions d'électrolytes, on recourt à des ponts fonctionnant en courant alternatif, le passage d'un courant continu à travers les solutions entraînant de grossières erreurs dues à l'électrolyse et à la polarisation. La nécessité de recourir à un courant alternatif à une fréquence suffisamment haute (en vue d'éviter ces erreurs) rend le montage de mesure assez compliqué. Outre le pont, il comporte un générateur de courant alternatif ainsi que des dispositifs spéciaux pour redresser le courant avant qu'il passe à travers l'appareil de zéro et pour compenser les effets de capacité. Les installations modernes pour la mesure de la conductibilité électrique des électrolytes, qui sont conçus de manière à tenir compte de toutes les particularités des conducteurs de seconde classe, permettent d'obtenir des résultats fiables.

4.2.2. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES NOMBRES DE TRANSPORT ET DES MOBILITÉS IONIQUES

4.2.2.1. Méthode de Hittorf

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination des nombres de transport. La première d'entre elles fut celle élaborée par Hittorf et perfectionnée par la suite par Findlay, Kistiakovski et d'autres chercheurs.

La méthode de Hittorf est fondée sur une équation générale des nombres de transport

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{I_i}{I} \tag{4.37}$$

et met à profit le fait que le passage d'un courant continu dans un système électrochimique et la migration orientée des ions qui en résulte modifient la composition de la solution au voisinage des électrodes. Le nombre d'équivalents-grammes transférés d'une espèce ionique donnée est en rapport avec la fraction de courant véhiculée par ces ions et peut être exprimé par une relation $\frac{I_i}{F}\tau$, où τ est le temps pendant lequel le courant traverse le système. Le nombre total d'équivalents-grammes (faradays) d'électricité

transportés s'écrit de la même manière

$$\frac{I}{F}\tau .$$

L'équation traduisant le nombre de transport d'une espèce ionique donnée se mettra donc sous la forme

$$t_i = \frac{\frac{I_i}{F}\tau}{\frac{I}{F}\tau} = \frac{\text{nombre d'équivalents-grammes transférés du corps}}{\text{nombre de faradays ayant parcouru le système}}. \quad (4.38)$$

On peut trouver le nombre d'équivalents-grammes transportés du corps par dosage en déterminant la variation de composition de la solution au voisinage de chacune des électrodes. La quantité totale d'électricité passée est déterminée à l'aide d'un coulomètre.

Soit un système électrochimique



$$\mathrm{Hg,\ K}\,|\,\underset{\rightarrow}{\mathrm{KCl}}\,|\,\mathrm{K,\ Hg},$$

traversé par un courant dans le sens indiqué par la flèche. L'électrode de gauche fait office d'anode, celle de droite sert de cathode. Il se produit à l'anode la dissolution du potassium et le passage de ses ions dans la solution. Les ions potassium migrent vers la cathode et se déchargent à son contact avec formation d'amalgame. Les ions chlore, eux, cheminent de la cathode à l'anode, c.-à-d. dans le sens contraire à celui de migration des ions potassium. Le déplacement des deux espèces ioniques s'effectue conformément à leurs nombres de transport. Les phénomènes résultant du passage d'un faraday à travers le système peuvent être présentés schématiquement comme suit:

	Région anodique	Région cathodique
Réaction à l'électrode . .	$K \rightarrow K^+$	$K^+ \rightarrow K$
Transport	$-t_+K^+ + t_-Cl^-$	$+t_+K^+ - t_-Cl^-$
Sous forme globale	$-K + (1 - t_+)K^+ + t_-Cl^-$	$+K - (1 - t_+)K^+ - t_-Cl^-$
ou encore	$-K + t_-K^+ + t_-Cl^-$	$+K - t_-K^+ - t_-Cl^-$

puisque la solution ne contient qu'un électrolyte binaire monomonovalent, pour lequel on peut écrire, conformément à l'équation (4.34),

$$1 - t_+ = t_-.$$

Le schéma ci-dessus, que l'on appelle *schéma des bilans d'électrode*, fait ressortir qu'un faraday parcourant le système fait passer un atome-gramme de potassium de l'anode à la cathode, alors que la quantité de chlorure de potassium se voit augmenter de t_- Eq-g au voisinage de l'anode pour diminuer de la même quantité dans la région cathodique. Si la concentration initiale en KCl a été c_0, le volume de l'anolyte V_a, et le volume du catholyte, V_c, il s'ensuit que les

concentrations dans la région anodique c_a et dans la région cathodique c_c *, à la suite du passage d'un faraday, seront respectivement

$$c_a = c_0 + \frac{t_-}{V_a} \quad \text{et} \quad c_c = c_0 - \frac{t_-}{V_c}, \tag{4.39}$$

d'où l'on déduit

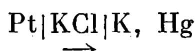
$$t_- = \Delta c_a V_a \quad \text{et} \quad t_- = -\Delta c_c V_c.$$

Si le nombre de faradays est égal à z, on aura

$$t_- = \frac{\Delta c_a V_a}{z} \quad \text{et} \quad t_- = -\frac{\Delta c_c V_c}{z}. \tag{4.40}$$

Vu ce qui précède et conformément à l'équation (4.38), il faut connaître, pour déterminer les nombres de transport des ions selon la méthode de Hittorf, le nombre total de faradays passés et celui d'équivalents-grammes du corps transféré.

En cas où l'on utilise une anode de platine insoluble au lieu de l'anode à amalgame soluble



$$\underset{\longrightarrow}{\text{Pt}|\text{KCl}|\text{K, Hg}}$$

on y verra se dégager du chlore et les balances d'électrode devront s'écrire de façon différente:

	Région anodique	Région cathodique
Réaction à l'électrode	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$	$K^+ \rightarrow K$
Transport	$-t_+K^+ + t_-Cl^-$	$+t_+K^+ - t_-Cl^-$
Sous forme globale	$-t_+KCl + \frac{1}{2} Cl_2$	$-t_-KCl + K$

Ici la concentration du corps décroît aussi bien dans la région anodique que dans la région cathodique. Tout en conservant les valeurs anciennes, on peut alors écrire

$$t_+ = -\frac{\Delta c_a V_a}{z} \tag{4.41}$$

et

$$t_- = -\frac{\Delta c_c V_c}{z}. \tag{4.42}$$

Etant donné que

$$t_+ + t_- = 1,$$

on peut déduire des expressions (4.41) et (4.42) que

$$-\left(\frac{\Delta c_a V_a}{z} + \frac{\Delta c_c V_c}{z}\right) = 1$$

* Les volumes de l'anolyte et du catholyte sont supposés être supérieurs à celui de la couche de solution qui est le siège de la diffusion.

ou

$$z = -(\Delta c_a V_a + \Delta c_c V_c).$$

On trouve les nombres de transport pour ce système sans avoir à recourir au coulomètre, mais en partant de données expérimentales relatives à la variation de la concentration en électrolyte dans les régions anodique et cathodique

$$t_+ = \frac{\Delta c_a V_a}{\Delta c_a V_a + \Delta c_c V_c} \tag{4.43}$$

et

$$t_- = \frac{\Delta c_c V_c}{\Delta c_a V_a + \Delta c_c V_c}. \tag{4.44}$$

Un choix judicieux des systèmes électrochimiques appropriés permet de déterminer les nombres de transport pour n'importe quels électrolytes.

Méthode de la surface mobile. La deuxième méthode de détermination des nombres de transport, qui a trouvé les plus larges applications au cours des dernières années, est appelée *méthode de la surface mobile.* Elle consiste essentiellement à déterminer la distance à laquelle se déplacera, pendant un laps de temps connu et sous l'effet d'un courant extérieur, la limite de séparation entre deux solutions possédant un ion commun. La limite de séparation entre deux solutions est particulièrement nette lorsque l'une d'elles est colorée. Au cas où les deux solutions seraient incolores mais auraient des densités différentes, la limite de séparation sera perceptible grâce à la différence de leurs indices de réfraction. Dans les deux cas le déplacement de la limite de séparation est observé au microscope à lecture.

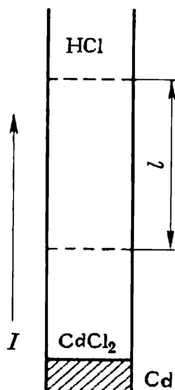


Fig. 11. Schéma de détermination des nombres de transport d'après la méthode de la surface mobile

La figure 11 montre schématiquement la détermination par cette méthode de la mobilité des ions cadmium. Dès que l'on fait passer le courant (dans le sens indiqué dans la figure 11), des ions cadmium apparaissent en solution et une limite de séparation se forme entre les solutions de chlorure de cadmium et d'acide chlorhydrique, cette limite se déplaçant vers le haut au fur et à mesure du passage du courant. Si, pendant un temps τ, la limite de séparation couvre une distance l équivalente au volume $V = l\Omega$, où Ω est la section trans-

versale du tube, le nombre d'équivalents-grammes transférés de $CdCl_2$ sera égal à cV, où c est la concentration en $CdCl_2$. Pour une intensité du courant I, la quantité d'électricité totale qui a franchi cette section sera de $I\tau/F$ faradays et, en conséquence, le nombre de transport de l'ion Cd^{2+} sera égal à *

$$t_+ = \frac{cVF}{I\tau}, \tag{4.45}$$

ce qui correspond à l'équation (4.38).

La limite de séparation entre les solutions de $CdCl_2$ et de HCl continue à être assez distincte à cause des conductivités différentes des électrolytes. Dans le cas considéré, $\varkappa_{HCl} > \varkappa_{CdCl_2}$ et $IR_{HCl} <$ $< IR_{CdCl_2}$ ou bien

$$\left(\frac{\Delta\psi}{l}\right)_{HCl} < \left(\frac{\Delta\psi}{l}\right)_{CdCl_2},$$

c.-à-d. que le gradient de champ dans la solution de $CdCl_2$ est supérieur à celui qui s'établit dans la solution de HCl. De ce fait, si par suite d'une interruption temporaire de courant des ions hydrogène, plus mobiles, s'introduisent dans la zone de $CdCl_2$, ils devanceront sous l'effet d'un gradient de champ accru les ions Cd^{2+}, plus lents, pour se retrouver dans la zone d'acide chlorhydrique. Par contre, si les ions Cd^{2+} passent dans la zone d'acide chlorhydrique, leur vitesse décroîtra en raison d'un gradient de champ diminué. Ils seront en retard par rapport aux ions H^+ et se retrouveront dans la solution de chlorure de cadmium. Afin de rendre la limite de séparation plus nette, on choisit habituellement, au cours des expériences préliminaires, des concentrations optimales des solutions avoisinantes, qui assurent le maintien de ce qu'on appelle *relation régulatrice de Kohlrausch*

$$\frac{t_L}{t_F} = \frac{c_L}{c_F},$$

où les indices F et L se rapportent respectivement aux électrolytes donnant des ions rapides et lents, représentés en l'occurrence par la solution de HCl et de $CdCl_2$.

Les données fournies par la méthode du déplacement du ménisque coïncident avec les données obtenues par la méthode de Hittorf **.

Détermination des mobilités ioniques. Les données expérimentales relatives à la conductibilité électrique et aux nombres de transport peuvent être mises à profit pour le calcul des mobilités

* Si, dans l'équation (4.45), on substitue la concentration de HCl à celle de $CdCl_2$, on obtiendra le nombre de transport des ions hydrogène au sein de l'acide chlorhydrique.

** Une troisième méthode de détermination de nombres de transport est fondée sur les mesures de la f.é.m. et sera envisagée plus loin (v. 8.2).

ioniques. L'équation (4.29) fait ressortir que pour un électrolyte mono-monovalent et en cas de dilution infinie, lorsque le degré de dissociation α est égal à l'unité, la conductance équivalente devient la somme des mobilités ioniques:

$$\lambda_\infty = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \qquad (4.46)$$

Au lieu des équations (4.32) et (4.33), on peut écrire

$$t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\lambda_\infty} \quad \text{et} \quad t_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{\lambda_\infty}, \qquad (4.47)$$

d'où il est facile de trouver, à partir de t_+^0 et λ_∞ qui sont connus, les mobilités ioniques à dilution infinie.

L'équation analogue à (4.47) est valable non seulement pour la dilution infinie, mais, s'il s'agit des électrolytes binaires, également pour toute concentration c. On peut facilement s'en rendre compte en substituant dans (4.30) et (4.31) les valeurs des courants correspondants tirées de (4.23), (4.24) et (4.25). On a alors

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_\infty} \quad \text{et} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_\infty}, \qquad (4.48)$$

où λ_i est la mobilité ionique dans une solution à concentration c.

4.3. Données expérimentales relatives à la conductibilité électrique des solutions d'électrolytes

4.3.1. INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DES ÉLECTROLYTES ET DE LA NATURE DU SOLVANT SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

La conductibilité électrique des solutions d'électrolytes dépend en premier lieu de la nature de l'électrolyte et du solvant. Si l'on compare entre elles les valeurs de la conductance équivalente mesurée en solutions aqueuses aux dilutions infiniment élevées, elle sera la plus grande dans le cas des acides, puis des bases et enfin des sels (*Tableau 23*).

Tableau 23

Conductances équivalentes de quelques-uns des électrolytes dans les solutions aqueuses infiniment diluées (à 25 °C)

Electrolyte	λ_∞	Electrolyte	λ_∞	Electrolyte	λ_∞
H_2SO_4	429,8	KOH	271,1	KCl	149,9
HCl	426,2	NH_4OH	271,0	KNO_3	145,0
HNO_3	421,2	NaOH	247,8	NaCl	126,4

L'influence exercée par la nature de l'électrolyte ou, plus précisément, par celle des ions constitutifs sera encore plus prononcée si l'on considère la série des mobilités ioniques correspondant elles aussi à une dilution infinie (*Tableau 24*).

Tableau 24

Mobilités ioniques en solutions aqueuses infiniment diluées (à 25 °C)

Ion	r_i, Å	λ_i^0	Ion	r_i, Å	λ_i^0	Ion	r_i, Å	λ_i^0
Ag^+	1,13	61,9	F^-	1,23	55,4	$^1/_2Mn^{2+}$	0,74	53,1
$^1/_3Al^{3+}$	0,57	63,0	$^1/_2Fe^{2+}$	0,80	53,5	Na^+	0,98	50,1
$^1/_2Ba^{2+}$	1,38	63,7	$^1/_3Fe^{3+}$	0,67	68,0	$^1/_2Ni^{2+}$	0,74	54,1
Br^-	1,96	78,3	H^+	—	349,0	NH_4^+	—	73,7
$^1/_2Ca^{2+}$	1,04	59,5	$H_2PO_4^-$	—	36,0	NO_3^-	—	71,4
$^1/_2Cd^{2+}$	0,90	54,0	$^1/_2HPO_4^{2-}$	—	57,0	OH^-	—	197,6
Cl^-	1,81	76,3	I^-	2,20	76,8	$^1/_2Pb^{2+}$	1,26	70,0
ClO_4^-	—	68,0	K^+	1,33	73,5	Rb^+	1,49	77,5
Cs^+	1,65	76,8	$^1/_3La^{3+}$	1,04	69,5	$^1/_2SO_4^{2-}$	—	80,0
$^1/_2Cu^{2+}$	0,80	54,0	Li^+	0,68	38,7	$^1/_2Zn^{2+}$	0,83	53,5

Le *Tableau 24* fait ressortir que dans une série d'ions d'une même valence la mobilité électrolytique va croissant parallèlement avec l'augmentation du rayon ionique r_i (la plus forte mobilité des ions brome comparativement aux ions iode fait la seule exception à cette règle). Les mobilités des cations, pour des rayons égaux ou voisins, sont supérieures à celles des anions. Alors que les mobilités de tous les ions diffèrent peu l'une de l'autre, les ions oxhydrile et surtout les ions hydrogène présentent les mobilités de loin les plus importantes: elles sont de 3 à 8 fois supérieures à celles des autres ions.

Les valeurs des nombres de transport, en tant que dérivées des mobilités ioniques, dépendent de la nature de l'électrolyte. L'ion hydrogène présente le nombre de transport le plus élevé parmi les cations, et l'ion oxhydrile, parmi les anions.

Lorsqu'on passe de l'eau à d'autres solvants, on constate des variations de la conductibilité électrique, de la mobilité ionique et, dans un moindre degré, des nombres de transport. Les propriétés principales d'un solvant, qui déterminent le caractère de la variation de conductibilité électrique, sont la viscosité et la constante diélectrique. L'accroissement de la viscosité fait baisser la conductibilité électrique. L'expression quantitative de cet effet a été formulée par Pissarjevski et Walden et porte le nom de *règle de Pissarjevski-Walden*

$$\lambda_0 \gamma_0 = \text{const}, \tag{4.49}$$

où λ_0 = la conductance équivalente de l'électrolyte, extrapolée jusqu'à concentration nulle

γ_0 = la viscosité du solvant pur.

Une relation analogue est également valable pour les mobilités ioniques, soit

$$\lambda_i^0 \gamma_0 = \text{const.} \qquad (4.50)$$

Il ne faut pas perdre de vue que la règle de Pissarjevski-Walden est approchée et ne se justifie que pour les solvants aux valeurs proches de la constante diélectrique et des énergies de solvatation. Les cas sont cependant plus fréquents où les données expérimentales se traduisent mieux par des relations plus complexes, comportant dans le second membre de l'équation (4.49) ou (4.50) non point une quantité constante, qui est la même pour tous les solvants, mais une quantité dépendant des propriétés du solvant autres que la viscosité.

La valeur de la constante diélectrique du solvant influe d'une manière particulièrement sensible sur le caractère de la variation de la conductibilité électrique avec la concentration.

4.3.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION, DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

Dans les solutions aqueuses (et dans la plupart des solutions non aqueuses) la conductivité des électrolytes va d'abord croissant avec l'augmentation de concentration de la solution, pour atteindre un certain maximum et ensuite, si la concentration continue d'augmenter, elle commence à diminuer. La position du maximum dépend de la nature de l'électrolyte et de sa température. La relation entre la conductivité et la concentration est montrée pour certains électrolytes par la figure 12.

La conductance équivalente des solutions aqueuses d'électrolytes se voit diminuer avec l'augmentation de leur concentration (fig. 13). A concentration nulle, lorsque $\lambda_c = \lambda_0$, elle est maximale. La conductance équivalente λ est souvent exprimée comme une fonction de la dilution V. Dans ce cas, comme on pouvait s'y attendre, on observe un accroissement de conductance équivalente avec la dilution. Dans le domaine des dilutions fortes elle tend d'ailleurs vers une certaine limite, à savoir vers la conductance équivalente à dilution infinie λ_∞ (fig. 14). Pour un électrolyte donné, la conductance équivalente à concentration nulle a naturellement la même valeur que la conductance équivalente à dilution infinie.

Kohlrausch a trouvé que dans le domaine des concentrations faibles la conductance équivalente d'un électrolyte fort varie avec

la concentration suivant une équation empirique

$$\lambda_c = \lambda_0 - A\sqrt{c} \tag{4.51}$$

appelée *règle de la racine carrée* (A étant une constante empirique).

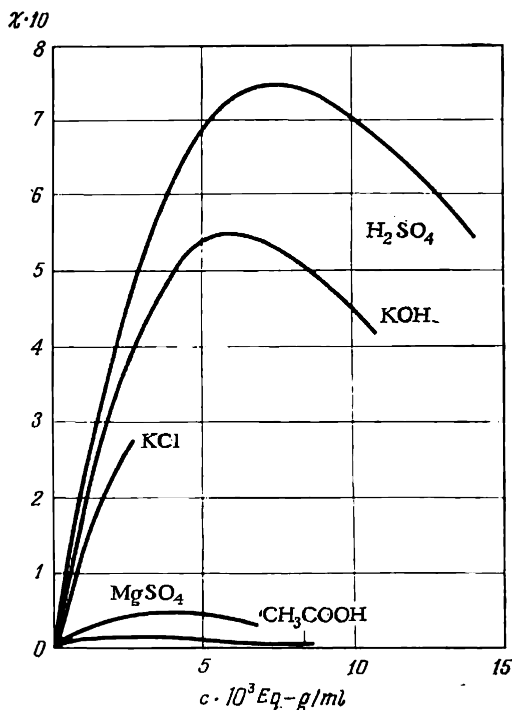


Fig. 12. Variation de conductivité de certains électrolytes en fonction de la concentration

Pour des électrolytes forts, en concentration un peu plus élevée un meilleur accord avec l'expérience est garanti par l'équation

$$\lambda_c = \lambda_0 - A\sqrt[3]{c} \tag{4.52}$$

connue sous le nom de *règle de la racine cube.* Pour les solutions diluées d'électrolytes faibles, on a l'équation

$$\lg \lambda_c = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c. \tag{4.53}$$

Lorsqu'on passe de l'eau aux solvants non aqueux dont la constante diélectrique a des valeurs élevées, on n'observe aucun changement appréciable quant à la relation entre la conductibilité électri-

que et la concentration. Toutefois, pour les solutions à basses constantes diélectriques (cas du mélange dioxanne-eau) l'allure habituelle de la courbe conductance équivalente-concentration pour les solutions aqueuses se trouve modifiée et on voit apparaître sur

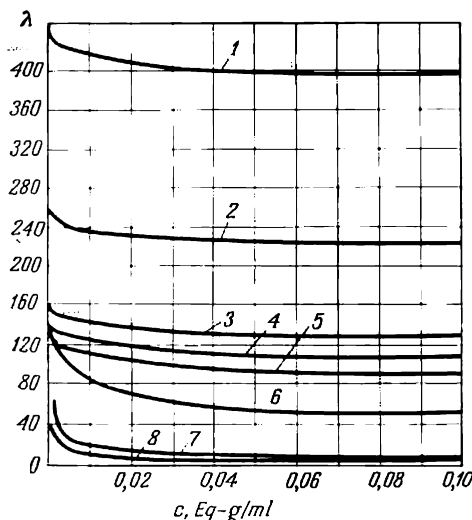


Fig. 13. Variation de conductance équivalente de certains électrolytes en fonction de la concentration:

1 — acide chlorhydrique; 2 — hydroxyde de sodium; 3 — chlorure de calcium; 4 — nitrate d'argent; 5 — sulfate de sodium; 6 — sulfate cuivrique; 7 — acide acétique; 8 — hydroxyde d'ammonium

cette courbe des extrémums. La figure 15 montre la relation entre la conductance équivalente et la concentration, dépendance caractéristique des solutions de ce genre.

La dépendance de la conductance équivalente par rapport à la température, pour un intervalle de températures restreint, s'exprime par l'équation

$$\lambda_t = \lambda_{t=0}\,(1 + \alpha t) \tag{4.54}$$

ou, pour un intervalle plus étendu,

$$\lambda_t = \lambda_{t=0}\,(1 + \alpha t - \beta t^2), \tag{4.55}$$

où λ_t et $\lambda_{t=0}$ = les conductances équivalentes à une température t et à 0° respectivement

α et β = des coefficients empiriques.

La dépendance de la conductivité des solutions diluées par rapport à la température est décrite par la *formule de Kohlrausch*

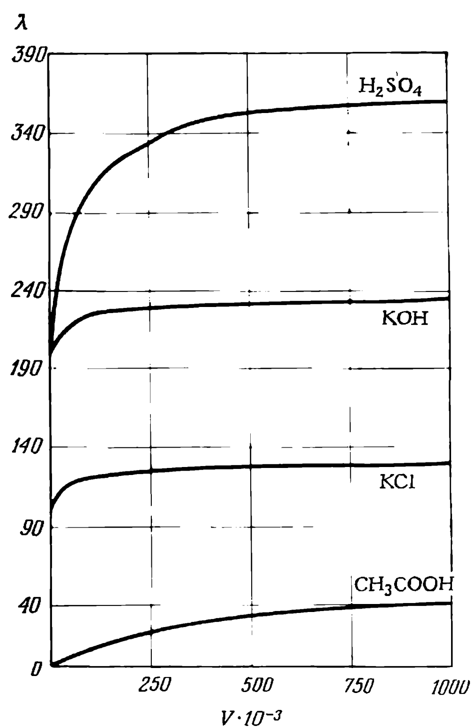


Fig. 14. Variation de conductance équivalente de certains électrolytes avec la dilution

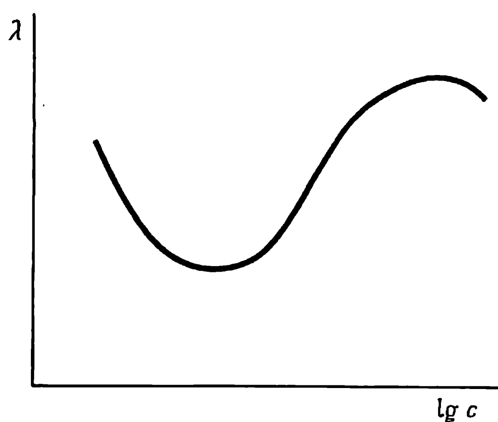


Fig. 15. Courbe type de conductibilité électrique anormale des électrolytes dans les solvants autres que l'eau

qui est analogue à l'équation (4.55):

$$\varkappa_t = \varkappa_{t=25}\,[1 + \alpha'(t-25) + \beta'(t-25)^2], \qquad (4.56)$$

et dans laquelle $t = 25$ °C est prise pour la température standard.

Le coefficient α' dépend de la nature de l'électrolyte; il est égal à 0,0164 pour les acides forts, à 0,0190 pour les bases fortes, à 0,0220 pour les sels. Dans le cas des électrolytes faibles, les coefficients α' sont plus grands que pour les électrolytes forts. Le coefficient β' augmente régulièrement avec l'accroissement de α', le rapport entre eux est traduit par l'équation empirique suivante:

$$\beta' = 0{,}0163\,(\alpha' - 0{,}0174). \qquad (4.57)$$

Il y a lieu de noter que les coefficients de température de conductibilité électrique des solutions aqueuses et ceux de viscosité de l'eau ont des valeurs voisines mais de signes contraires.

Les nombres de transport varient moins avec la concentration que la conductibilité électrique des électrolytes. Quelques-unes des données expérimentales caractérisant la relation entre les nombres de transport et la concentration sont présentées par le *Tableau 25* *.

Tableau 25

Relation entre le nombre de transport des cations et la concentration (à 18 °C)

Electrolyte	Nombres de transport des cations pour une concentration en électrolyte de (Éq-g/l)							
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
LiCl	—	0,332	0,328	0,320	0,313	0,304		
NaCl	0,396	0,396	0,396	0,395	0,393	0,390	0,382	0,369
KCl	0,496	0,496	0,496	0,496	0,495	0,494	—	—
HCl	0,832	0,833	0,833	0,834	0,835	0,837	0,840	0,844
$AgNO_3$	—	0,471	0,471	0,471	0,471	—	—	—
$CdSO_4$	—	0,389	0,384	0,375	0,365	0,350	0,323	0,294

Il en ressort que si le nombre de transport est plus grand que 0,5, l'accroissement de la concentration en provoque une augmentation. Par contre, si $t_i < 0{,}5$, le nombre de transport diminue au fur et à mesure de l'augmentation de concentration. Dans les solutions concentrées les nombres de transport peuvent avoir des valeurs négatives, ce qui s'explique par la formation de complexes ioniques à structure évoluée. Ainsi, pour le cyanure d'argent dans un excès

* Dans une série de composés similaires on observe, pour toute concentration, un accroissement du nombre de transport du cation avec l'augmentation de son rayon.

de cyanure de potassium le nombre de transport des ions sera négatif. Ici, l'argent entre dans la composition d'un anion complexe et le passage d'un courant le déplace vers l'anode.

La température exerce une influence plus forte que la concentration sur les nombres de transport (s'ils sont différents de 0,5). Le *Tableau 26* donne quelques données expérimentales relatives à plusieurs électrolytes, données se rapportant aux solutions 0,02 N. Comme on le voit dans le *Tableau 26*, les nombres de transport

Tableau 26

Relation entre le nombre de transport des cations et la température

Electrolyte	Nombre de transport des cations à une température de (°C)			
	0	18	30	96
NaCl	0,387	0,396	0,404	0,442
$AgNO_3$	0,481	0,471	0,481	—
HCl	0,844	0,833	0,822	0,748

tendent à s'égaliser avec l'élévation de température; autrement dit, si le nombre de transport est supérieur à 0,5, il ira décroissant et, au contraire, les nombres de transport inférieurs à 0,5 accuseront une augmentation. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que cette conclusion n'est pas en parfait accord avec des mesures plus précises exécutées ces dernières années. On connaît aujourd'hui de nombreux exemples montrant qu'il existe des nombres de transport supérieurs à 0,5 qui augmentent eux aussi avec l'élévation de température (cas du nombre de transport des ions Cl^- dans une solution de chlorure de potassium).

La mobilité ionique est fonction de la concentration en électrolyte et de la température de celui-ci (*Tableaux 27* et *28*); cette relation est analogue, de par son caractère, à celle que l'on observa pour la conductibilité électrique de l'électrolyte.

L'élévation de température accentue la mobilité de tous les ions, le coefficient de température de mobilité étant normalement d'autant moins élevé que la conductibilité ionique est plus grande.

La conductibilité électrique des électrolytes faibles et forts est influencée, outre la température, par la pression régnant au-dessus de la solution. On a notamment trouvé que la conductibilité électrique des solutions d'acide acétique diminue aux basses températures (en deçà de 20 °C) avec l'élévation de pression. Aux températures

plus hautes, on a mis en évidence, pour les mêmes solutions, un certain accroissement de conductibilité électrique au fur et à mesure de l'élévation de pression. Pour la plupart des électrolytes forts,

Tableau 27

Relation entre les mobilités ioniques absolues ($v_i^0 \cdot 10^5$ $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$) et la concentration (à 18 °C)

Ion	Mobilités ioniques absolues à une concentration de (Eq-g/l)						
	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Na^+	—	47,3	—	—	44,2	—	41,5
K^+	—	—	67,0	65,0	—	—	—
Zn^{2+}	—	—	46,5	47,2	45,5	41,0	—
Cl^-	68,0	67,5	66,5	—	—	—	—
SO_4^{2-}	73,0	71,5	69,5	69,5	—	—	—
NO_3^-	—	—	—	—	—	58,5	57,5

on observe une augmentation de conductance équivalente avec l'élévation de pression à partir de la pression atmosphérique jusqu'à 50 à 100 kg/cm² (suivant la nature de l'électrolyte). Toute nouvelle

Tableau 28

Relation entre la mobilité limite ($ohm^{-1} \cdot cm^2$) de certains ions et la température

Ion	Mobilités ioniques limites à une température de (°C)		
	0	18	100
Li^+	17,8	33,5	120
Na^+	25,5	43,5	150
K^+	40,3	64,5	200
Cl^-	41,2	65,5	207
Br^-	—	67,7	—
H^+	—	315,0	637
OH^-	—	175,4	446

augmentation de pression entraîne un abaissement de la conductibilité électrique qui se voit retomber à des valeurs inférieures à celles qui correspondent à la pression atmosphérique. L'expérience montre que la variation de la conductibilité électrique des électrolytes forts avec la pression est soumise à la même loi que la variation de la fluidité (grandeur inverse à la viscosité d'un liquide).

4.4. Conductimétrie

4.4.1. CONDUCTIMÉTRIE CLASSIQUE

La valeur de la conductibilité électrique des solutions a une grande importance pour le déroulement des phénomènes électrochimiques. En se guidant sur cette valeur, on peut choisir la composition optimale de l'électrolyte, pour laquelle la dépense improductive d'énergie électrique sera minimale. La connaissance de la conductibilité électrique des solutions est indispensable pour établir les bilans énergétiques et thermiques des électrolyseurs et des sources chimiques de courant. La valeur de la conductibilité électrique détermine le *pouvoir couvrant* (*pouvoir de pénétration*) des cuves galvaniques, c.-à-d. la faculté, pour une solution d'électrolyte, de déposer uniformément du métal sur diverses portions de l'objet formant cathode, situées à différentes distances de l'anode. Toutefois, la mise à profit des données relatives à la conductibilité électrique n'est point limitée à l'électrochimie. La conductimétrie trouve de larges applications en tant que méthode d'analyse chimique, de contrôle de la fabrication et de recherches scientifiques. Elle présente un certain nombre d'avantages sur les méthodes d'analyse chimiques, car elle permet de doser un corps individuel en solution par simple mesure de la conductibilité électrique de la solution. A cette fin, on doit seulement disposer d'une courbe d'étalonnage tracée au préalable, traduisant la relation entre la conductibilité électrique et la concentration du corps. Mieux : au cours de la mesure de la conductibilité électrique la solution à analyser ne subit pratiquement aucun changement, ce qui permet de réitérer les mesures et, en gardant la même solution, de vérifier à tout moment les résultats obtenus.

La méthode conductimétrique de l'analyse est un des procédés les plus précis pour déterminer la solubilité des composés difficilement solubles. Elle repose sur la mesure de la conductibilité électrique d'une phase liquide en équilibre avec un solide correspondant. Si l'on connaît les mobilités des ions fournis par la dissociation d'un composé peu soluble donné, on pourra, après avoir déterminé la conductibilité électrique de la solution, en calculer la concentration d'après l'équation

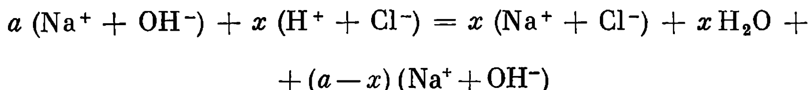
$$c = \frac{\varkappa}{z\alpha f_\lambda (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)} . \tag{4.58}$$

Etant donné que le sel est difficilement soluble, c.-à-d. que la concentration en est faible dans la solution, le degré de dissociation α et le coefficient de conductibilité électrique f_λ pourront être posés égaux à l'unité, alors que les mobilités ioniques dans la solution en question λ_+ et λ_- pourront être considérées égales aux mobilités ioniques λ_+^0 et λ_-^0 correspondant à une dilution infinie. Connaissant

la concentration c, il est facile de trouver la solubilité du composé. La conductimétrie est également mise en œuvre pour déterminer les constantes d'équilibre des réactions chimiques en solution, établir le nombre des fonctions acides dans les molécules d'un acide, etc.

Le *titrage conductimétrique*, à la différence du titrage classique, ne nécessite aucun indicateur et peut être réalisé dans les solutions colorées aussi bien que dans les solutions très diluées. Au cours du titrage on surveille le déroulement de la réaction en mesurant la conductibilité électrique de la solution à titrer après chaque nouvelle addition du réactif titrant. La fin du titrage coïncide avec le point d'inflexion sur la courbe conductibilité électrique-volume de la solution ajoutée. La variation de la conductibilité électrique survenant lors du titrage conductimétrique est due au remplacement dans la solution, au fur et à mesure du déroulement de la réaction, d'une espèce ionique par une autre, possédant une autre conductibilité ionique.

Soit une solution d'une base à titrer par un acide. Supposons que la solution contienne a Eq-g de NaOH. La conductibilité électrique en est déterminée par les mobilités des ions Na^+ et OH^- égales respectivement à 50,1 et 197,6 à 25 °C. On ajoute à cette solution une quantité de solution titrante contenant x Eq-g de HCl. Si $x < a$, il y aura une neutralisation partielle de la base par l'acide



$$a\,(Na^+ + OH^-) + x\,(H^+ + Cl^-) = x\,(Na^+ + Cl^-) + x\,H_2O +$$

$$+ (a - x)\,(Na^+ + OH^-)$$

Une neutralisation incomplète aura pour conséquence le fait que dans la solution à titrer il restera $(a - x)$ Eq-g de NaOH et il apparaîtra x Eq-g de NaCl sous forme d'ions Na^+ et Cl^- dont les mobilités sont de 50,1 et 76,3 respectivement. Autrement dit, les ions hydroxile seront en partie remplacés par les ions chlore, moins mobiles, et la conductibilité électrique de la solution baissera. Il en sera ainsi lors de l'addition de chaque nouvelle quantité de solution d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le point isoélectrique soit atteint et que tous les ions OH^- de la base soient remplacés par les ions Cl^-. Si l'on procède à une nouvelle addition du réactif de titrage (au-delà du point isoélectrique), l'acide ne se combinera plus à la base. La totalité de la base se trouvera complètement neutralisée et dans la solution à titrer on verra apparaître (outre les ions chlore) des ions hydrogène libres de mobilité très élevée, égale à 349,8. Ce phénomène entraînera un brusque accroissement de conductibilité électrique (fig. 16). Le point du minimum sur la courbe conductimétrique n'est autre que le point isoélectrique et il correspond à la conductibilité électrique du chlorure de sodium. A partir du volume de l'acide utilisé dans le titrage pour atteindre

le point du minimum, il est facile de calculer la teneur en alcali de la solution à titrer.

Cet exemple montre que la sensibilité du titrage conductimétrique dépend, à un très haut degré, de la différence entre les mobilités des ions qui se combinent et des ions qui prennent naissance, la sensibilité étant d'autant plus forte que cette différence est plus grande. En procédant à un titrage conductimétrique, il faut prendre en considération non seulement le taux de conversion dans la réaction principale mais aussi les mobilités des ions qui n'y participent pas d'une façon directe.

Le titrage conductimétrique diffère aussi du titrage classique par le fait qu'il ne donne pas un seul point (celui de neutralisation, marqué par un changement de coloration de la solution lors du titrage classique et coïncidant avec le minimum de la courbe $\varkappa$-V) mais une courbe intégrale de l'ensemble des processus de titrage. En se guidant sur cette courbe, on peut se faire une idée tant du déroulement d'une réaction que de certaines propriétés des produits qui en résultent. C'est ainsi qu'une vallée étroite ou une inflexion brusque de la courbe représentative d'un titrage conductimétrique témoigne de la stabilité ou de la faible solubilité des produits de la réaction. Le flou du domaine du passage d'une portion de la courbe à une autre met en évidence (suivant la nature de la réaction principale) soit une hydrolyse du sel formé, soit la solubilité accrue du précipité, soit la stabilité insuffisante du composé nouvellement formé. Sous réserve de remplir certaines conditions, on peut déterminer conductimétriquement les teneurs en deux composés différents, présents simultanément dans une même solution.

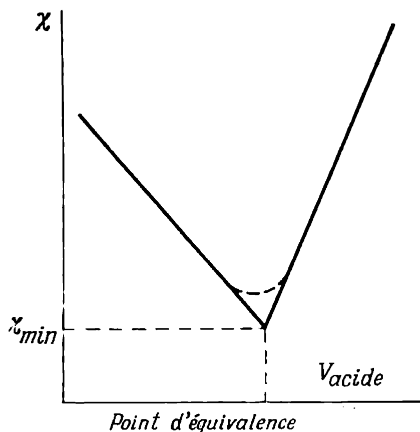


Fig. 16. Courbe représentative de titrage conductimétrique d'une solution alcaline par une solution d'acide

La méthode conductimétrique de contrôle de la fabrication est intéressante en ceci que le changement d'état du système à contrôler se manifeste sous forme d'impulsions électriques. Ces impulsions peuvent être transmises directement à un servomécanisme, ce qui facilite la conduite automatique de l'opération. La conductibilité électrique d'une solution dépend de tous les constituants qu'elle contient ; aussi cette propriété est-elle une caractéristique intégrale du système. En combinant la mesure de la conductibilité électrique à la détermination d'une autre caractéristique quelconque de la

solution, qu'il s'agisse d'une caractéristique intégrale (telle la densité) ou spécifique (telle la valeur du pH), on se trouve en mesure de réaliser un montage parfait de régulation automatique. La conductimétrie est efficacement mise en œuvre pour le contrôle des opérations de lavage des précipités, de régénération des résines échangeuses d'ions, de clarification de l'eau et de nombreuses autres opérations technologiques.

Il est pourtant impossible de recourir à la méthode conductimétrique quand il s'agit de déterminer une espèce ionique quelconque sur le fond d'autres électrolytes. Ces derniers possédant leurs propres conductibilités électriques, ils dissimuleront la variation de conductibilité traduisant la variation de concentration de l'espèce ionique à doser au cours du titrage conductimétrique, ce qui doit naturellement compromettre la précision de la méthode et restreindre le domaine de ses applications.

4.4.2. CONDUCTIMÉTRIE HAUTE FRÉQUENCE

Ces dernières années, la *conductimétrie haute fréquence* s'impose de plus en plus dans la pratique. On fait dans ce cas usage de courants alternatifs à des fréquences de l'ordre de plusieurs millions de hertz (cycles par seconde). A des fréquences aussi élevées, les électrodes peuvent être extraites de la solution et éliminées hors de la cellule dans laquelle on opère les mesures, ce qui permet d'éviter de nombreuses complications inhérentes à la conductimétrie classique, à savoir : l'influence catalytique des électrodes sur les réactions intervenant dans les solutions, l'altération de la surface des électrodes au cours des mesures, la nécessité d'utiliser des électrodes fabriquées avec une matière stable vis-à-vis de la solution, etc.

La conductimétrie H.F. consiste à placer la cellule de mesure fabriquée en verre ou en matière plastique et contenant la solution à analyser, soit entre deux plaques métalliques contre les parois de la cellule (cas de la cellule du type à condensateur), soit à l'intérieur d'une bobine inductrice (cas de la cellule du type à induction) et à mesurer non la conductibilité électrique de la solution mais toute une gamme de caractéristiques de la solution et de la cellule, dont la constante diélectrique. Pour cette raison, l'interprétation des résultats obtenus est en l'occurrence plus difficile qu'en conductimétrie classique.

La méthode en question est pratiquée avec succès en chimie analytique et dans les recherches scientifiques.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION THÉORIQUE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES

5.1. Théorie classique

La relation entre la conductivité électrique et la concentration est traduite par une courbe possédant un maximum (v. fig. 12). Pour expliquer la présence d'un maximum, la théorie classique fait appel à l'équation

$$\varkappa = \alpha c\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0).$$

On admet d'ailleurs que la somme mise entre parenthèses ne dépend pas de la concentration et que le degré de dissociation électrolytique décroît avec l'augmentation de cette somme. De ce fait, le produit αc et partant $\varkappa$ joueront, pour une concentration déterminée, un rôle primordial.

Oussanovitch a démontré que même dans le cadre de la théorie classique cette explication ne correspond pas à la réalité. Il est connu que le degré de dissociation α d'un électrolyte et la concentration c de celui-ci sont liés entre eux par une équation $K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$, d'où l'on déduit

$$\alpha c = K\,\frac{1-\alpha}{\alpha}.$$

Il ressort de cette équation qu'avec l'augmentation de concentration le produit αc doit lui aussi augmenter régulièrement, car la relation $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ ira croissant. Aussi ne doit-on pas s'attendre à l'apparition d'un extrémum quelconque sur la courbe conductivité-concentration ($\varkappa$-c). On en conclut que la théorie classique de la conductibilité électrique n'explique pas, ne serait-ce que d'une façon qualitative, le caractère de la dépendance existant entre la concentration et la conductivité. Selon la théorie classique, pour la conductance équivalente, en tant que fonction de la composition de la solution, devrait se justifier l'équation

$$\lambda_c = \alpha\,(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) = \alpha\lambda_0.$$

Avec la dilution, le degré de dissociation d'un électrolyte croît, tendant vers l'unité, et la conductance équivalente doit elle aussi

tendre vers une certaine limite égale à λ_0. Il s'ensuit que l'allure de la courbe conductance équivalente-concentration (λ-c) peut être interprétée qualitativement et de façon générale du point de vue de la théorie classique. La loi de la dilution d'Ostwald

$$K=\frac{\alpha_c^2 c}{1-\alpha_c c}$$

et la relation (4.29) $\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$ font ressortir que pour $\alpha_c \ll 1$ on a

$$\lambda_c^2 = K\lambda_0^2 \frac{1}{c}$$

ou

$$\lg \lambda_c = \frac{1}{2} \lg K\lambda_0^2 - \frac{1}{2} \lg c. \tag{5.1}$$

L'expression (5.1) coïncide par la forme avec l'équation empirique (4.53), valable pour les électrolytes faibles. Il est pourtant vain d'essayer de déduire, en s'appuyant sur la théorie classique, une équation similaire à celle qui traduit la loi empirique de la racine carrée, due à Kohlrausch, cette loi n'étant valable que pour les solutions d'électrolytes forts. La théorie classique de la conductibilité électrique, fondée sur la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius, ne fournit pas d'explication à la variation des nombres de transport et des mobilités ioniques avec la concentration, ni à la proximité des valeurs des coefficients de température de conductibilité électrique et de viscosité, ni à l'anomalie que représentent les mobilités des ions hydrogène et oxhydrile. Les solutions d'électrolytes (contrairement aux hypothèses faites dans la théorie d'Arrhenius) ne sauront être considérées comme des systèmes parfaits ni à l'état d'équilibre ni lors du passage d'un courant électrique à travers ces solutions.

5.2. Interprétation des phénomènes de conductibilité électrique compte tenu des forces d'interaction

5.2.1. PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THÉORIE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE DEBYE-ONSAGER

Les divergences entre l'expérience et la théorie classique de la conductibilité électrique s'expliquent par le fait que la théorie ne tient pas compte des forces d'interaction entre les particules de la solution, en premier lieu entre les ions fournis par la dissociation de l'électrolyte, ainsi qu'entre ces ions et les molécules de solvant.

L'interaction ions-ions intervenant dans les processus déséquilibrés, notamment dans le passage d'un courant électrique à travers les solutions d'électrolytes (phénomène de conduction électri-

que), doit être d'une autre nature que celle qui a lieu à l'équilibre. Le *coefficient de conductibilité électrique* f_λ, proposé par Bjerrum, apporte une correction pour les forces d'interaction intervenant dans le passage d'un courant électrique à travers les solutions d'électrolytes. Le coefficient de conductibilité électrique f_λ est différent du coefficient d'activité f qui n'a trait qu'aux solutions en équilibre. Si l'on prend en considération le coefficient de conductibilité électrique, il faut écrire, au lieu de l'équation (4.29), l'équation suivante, applicable aux électrolytes 1-1 ($z = 1$):

$$\lambda_c = \alpha_c f_\lambda (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \tag{5.2}$$

ou

$$\alpha_c f_\lambda = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}. \tag{5.3}$$

Pour les solutions d'électrolytes faibles, le coefficient de conductibilité électrique f_λ est voisin de l'unité et le rapport des conductibilités électriques traduit le degré de dissociation. Pour les électrolytes forts, où $\alpha = 1$, on a

$$f_\lambda = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}. \tag{5.4}$$

La valeur du coefficient de conductibilité électrique f_λ doit être fonction de la concentration et l'on peut la déterminer par voie expérimentale. Le calcul théorique de f_λ est fondé sur certaines idées de la structure des solutions ainsi que sur la prise en considération du caractère des changements intervenant dans les solutions sous l'effet du champ électrique appliqué.

Pour mener à bien le calcul, on peut recourir à un modèle de solution proposé par Debye et Hückel, dans lequel chaque ion est entouré d'une atmosphère ionique, le signe de la charge étant contraire à celui de l'ion central. Les électrolytes forts étant dissociés à fond ($\alpha = 1$), toutes les variations de conductance équivalente avec la concentration sont dues à la variation de l'énergie d'interaction. Or, dans une solution infiniment diluée, où les ions sont tellement éloignés l'un de l'autre que les forces d'interaction ions-ions ne peuvent plus s'exercer, l'atmosphère ionique ne se forme point et la solution électrolytique se comporte comme un système gazeux parfait. Dans ces conditions, la conductance équivalente de l'électrolyte sera maximale et égale à λ_0 *.

Quelle que soit la concentration de l'électrolyte, pour peu qu'elle diffère de zéro, on voit apparaître dans la solution des forces freinant le mouvement des ions et, en conséquence, réduisant la conductance

* Toutefois, même en l'absence des forces d'interaction, il doit exister une différence entre λ_c et λ_0, liée à la variation de viscosité de la solution lors du passage de la concentration nulle à une certaine concentration c.

équivalente de l'électrolyte de grandeurs λ_i, chacune d'entre elles correspondant à un type déterminé de forces d'interaction. Pour cette raison, au lieu de l'équation (5.4) on peut écrire

$$\lambda_c = \lambda_0 - \sum \lambda_i, \tag{5.5}$$

où $\sum \lambda_i$ est la réduction globale de la conductance équivalente de la solution, due à l'ensemble des effets d'interaction s'exerçant dans les solutions réelles. L'origine de l'un de ces effets est claire si l'on considère que sous l'action d'un champ extérieur l'ion central et l'atmosphère ionique, qui ont des charges de valeurs égales mais de signes contraires, doivent se déplacer dans des sens opposés (fig. 17). Tous les ions étant hydratés, le mouvement de l'ion central à une vitesse v_i s'effectue non point dans un milieu stationnaire mais dans un milieu se déplaçant dans le sens contraire à une vitesse v_{ia}. Pour autant que l'on sache, la force de frottement est proportionnelle à la vitesse de migration d'une particule et dans une solution réelle sa valeur s'exprime par l'équation

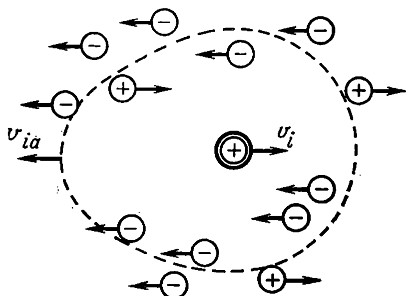


Fig. 17. Migration de l'ion central et de l'atmosphère ionique dans un champ électrique (schéma)

$$_{\text{fr}}y_{\text{r}} = {}_{\text{fr}}k_i\,(v_i + v_{ia}) \tag{5.6}$$

alors que pour une solution idéale elle serait égale à

$$_{\text{fr}}y_{\text{id}} = {}_{\text{fr}}k_i v_i, \tag{5.7}$$

où $_{\text{fr}}k_i$ est le coefficient de frottement interne.

Le décroissement de conductibilité électrique doit être proportionnel à la force de frottement ainsi augmentée. Si l'on désigne par λ_{I} la variation de conductance équivalente de la solution, due à cet effet, on aura

$$\lambda_{\text{I}} = f\,({}_{\text{fr}}y_{\text{r}}) \tag{5.8}$$

ou

$$\lambda_{\text{I}} = f\,({}_{\text{fr}}y_{\text{r}} - {}_{\text{fr}}y_{\text{id}}). \tag{5.9}$$

La force de frottement supplémentaire, liée à l'existence de l'atmosphère ionique et à son déplacement dans le sens contraire à celui de la migration de l'ion central, a été appelée *force de frottement électrophorétique* (*d'électrophorèse*), alors que l'effet de freinage produit par cette force a reçu le nom d'*effet d'électrophorèse*.

Un autre effet de freinage est également lié à l'existence de l'atmosphère ionique et à son influence sur le mouvement des ions. Il a été établi que la formation et la dégradation de l'atmosphère ionique s'effectuent, à une vitesse finie quoiqu'élevée. Comme caractéristique de cette vitesse on peut citer ce qu'on appelle *temps de relaxation* τ_r que l'on peut considérer comme une grandeur inverse à la constante de vitesse de la formation ou de la dégradation de l'atmosphère ionique. Le temps de relaxation dépend de la force ionique de la solution, de la viscosité et de la constante diélectrique de celle-ci et s'exprime par l'équation

$$\tau_r = \frac{{}_{\mathrm{fr}}k}{\mathrm{k}T\chi^2}, \tag{5.10}$$

où ${}_{\mathrm{fr}}k$ = le coefficient de frottement interne de la solution
k = la constante de Boltzmann
T = la température absolue
$1/\chi$ = l'épaisseur de l'atmosphère ionique selon la théorie de Debye-Hückel.

Pour une solution aqueuse d'un électrolyte 1-1, l'équation (5.10) se voit simplifier et le temps de relaxation se prête à un calcul approché d'après l'équation

$$\tau_r = \frac{10^{-10}}{c}, \tag{5.11}$$

où c = la concentration de l'électrolyte.

Lors du déplacement de l'ion central, il faut un certain temps pour que l'atmosphère ionique ancienne soit dégradée et pour qu'une atmosphère nouvelle se forme. C'est pourquoi derrière l'ion il y aura toujours un certain excédent de charge de signe contraire, et les forces électriques d'attraction engendrées freineront son mouvement. Cet effet de freinage est dit *effet de relaxation.* Si l'on désigne par λ_{II} la variation de conductance équivalente liée à l'effet de relaxation, le décroissement de conductibilité électrique lors du passage de la concentration nulle (solution idéale) à une concentration c sera donné par l'équation

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_I - \lambda_{II}, \tag{5.12}$$

qui tient compte de l'effet d'électrophorèse et de l'effet de relaxation.

Debye et Hückel ont déduit des formules pour λ_I et λ_{II}, dans lesquelles figure une constante empirique. Leurs calculs ont été par la suite améliorés par Onsager. Il a fait remarqué que le déplacement des ions ne se produit point suivant une ligne droite et que l'atmosphère ionique est une formation statistique. L'équation

d'Onsager prend l'aspect suivant:

$$\lambda_c = \lambda_0 - \left[\frac{|z_+z_-|\, e^2}{3DkT} \cdot \frac{\lambda_0 q}{1+\sqrt{q}} + \frac{(z_+ + |z_-|)\, F^2}{6\pi N_A \gamma} \right] \chi \qquad (5.13)$$

ou bien, après la substitution des valeurs numériques des constantes,

$$\lambda_c = \lambda_0 - \left[\frac{2{,}801 \cdot 10^6 \, |z_+z_-|\, q\lambda_0}{(DT)^{3/2}(1+\sqrt{q})} + \frac{41{,}25\,(z_+ + |z_-|)}{(DT)^{1/2}\,\gamma} \right] \sqrt{J},$$

où la quantité q est définie par la relation

$$q = \frac{|z_+z_-|}{z_+ + |z_-|} \cdot \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{z_+\lambda_-^0 + |z_-|\,\lambda_+^0},$$

et γ est la viscosité du solvant en poises (Po).

A 25 °C, pour les solutions aqueuses d'électrolytes mono-monovalents et si l'on prend $D_{H_2O} = 78{,}3$ et $\gamma = 0{,}008903$ Po, cette équation se voit simplifier jusqu'à

$$\lambda_c = \lambda_0 - (0{,}2362\lambda_0 + 60{,}64)\sqrt{c}. \qquad (5.14)$$

Les équations (5.13) et (5.14) rappellent par leur aspect la loi empirique de la racine carrée de Kohlrausch *. Elles permettent de présager théoriquement la valeur numérique de la constante A figurant dans l'équation de Kohlrausch.

La formule d'Onsager s'accorde avec les données expérimentales dans le domaine de concentration où la loi de la racine carrée est valable. Avec l'augmentation de concentration la convergence avec l'expérience se trouve compromise. L'équation d'Onsager doit être considérée comme un équivalent de la première approximation de la théorie de Debye-Hückel en ce qui concerne les phénomènes de conduction électrique. Aussi n'en donne-t-elle que la valeur limite pour une concentration de l'électrolyte voisine de zéro, c.-à-d. une tangente à la courbe traduisant la relation entre la conductibilité électrique et la concentration. Tout comme cela a été fait pour la seconde approximation de la théorie de Debye-Hückel lors de l'étude de l'équilibre dans les solutions d'électrolytes, on pourrait essayer de faire entrer en ligne de compte l'influence des dimensions finies des ions et d'introduire un paramètre a dans les expressions traduisant la conductibilité électrique. Ainsi, Pitts (1953), donnant suite aux recherches de LaMer, a tenu compte non seulement de la taille des ions, mais aussi des termes additionnels du développement en série de l'exponentielle, alors que Robinson et Stokes (1955) en ont fait autant pour la variation de viscosité de la solution en fonction de la concentration.

* La loi de la racine cube, extensible au domaine des concentrations modérées, ne découle point de la théorie d'Onsager mais cette loi peut être déduite comme une suite de la théorie de Ghosh.

La mise en usage d'un diamètre moyen a des ions, qui est une constante empirique, et l'utilisation de la valeur expérimentale de la viscosité ont permis d'obtenir une meilleure convergence avec l'expérience et d'étendre l'équation d'Onsager ainsi modifiée à la conductibilité électrique des solutions plus concentrées. Toutefois, les équations déduites de la sorte ont la forme si compliquée que leur intérêt pratique devient illusoire. Ainsi, dans l'équation d'Onsager-Fuoss

$$\lambda_c = \lambda_0 + B\sqrt{c} + Ec \ln c + Ic \tag{5.15}$$

on voit apparaître un terme logarithmique et, outre la constante E (qui est déterminée par les mêmes paramètres que la constante B de l'équation originelle d'Onsager), une grandeur I tributaire de la taille des ions.

Lorsqu'il s'agit des solutions concentrées, on fait appel à des formules empiriques. Nous considérons la formule de Shedlovsky comme la mieux adaptée:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_c + b\sqrt{c}}{1 - a\sqrt{c}} - Bc, \tag{5.16}$$

B étant un certain coefficient empirique. Le premier terme du second membre de l'équation (5.16) correspond à la formule d'Onsager (5.13) que l'on peut écrire comme suit

$$\lambda_c = \lambda_0 - (a\lambda + b)\sqrt{c} \tag{5.17}$$

ou

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_c + b\sqrt{c}}{1 - a\sqrt{c}} . \tag{5.18}$$

5.2.2. EFFET WIEN ET DISPERSION DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

Wien a découvert (1928) qu'en cas d'impulsions de courant de courte durée la conductibilité électrique de la solution croît avec l'augmentation de l'intensité du champ. Elle croît d'abord lentement, puis, pour des champs de forte intensité, son augmentation s'accélère et, enfin, pour des champs encore plus hauts, elle atteint une certaine limite. Quelle que soit la concentration de la solution, cette limite correspond, pour chaque électrolyte donné, à la conductibilité de celui-ci à une concentration nulle. Dans le cas des électrolytes faibles Wien a découvert un accroissement plus prononcé de la conductibilité avec l'augmentation de l'intensité du champ, ayant ainsi établi que plus faible est le degré de dissociation d'un électrolyte, plus marqué est l'accroissement de sa conductibilité qui tend vers la conductibilité à la concentration nulle.

Les résultats obtenus par Wien parurent d'abord peu vraisemblables. Ils contredisaient l'idée communément adoptée sur l'extension de la loi d'Ohm aux solutions d'électrolytes. En effet, selon la loi d'Ohm

$$\Delta\psi = RI$$

la résistance R (ou sa réciproque, la conductance) est une grandeur invariable pour un système donné, c.-à-d. que l'intensité du champ doit dépendre de façon linéaire de l'intensité du courant. Or, il découlait des expériences de Wien qu'aux valeurs élevées de $\Delta\psi$ la résistance R cesse d'être une constante et accuse un déclin avec l'accroissement de l'intensité du champ. Comme cette dernière ne croît pas proportionnellement à l'intensité du courant, la loi d'Ohm n'est plus valable dans le cas considéré. On a émis des hypothèses selon lesquelles l'*effet Wien* serait le résultat de certains phénomènes secondaires qui n'avaient pas été pris en considération. On a notamment supposé que la chute de résistance lorsque les intensités du champ sont élevées serait due au réchauffement de l'électrolyte. Mais des calculs et des recherches supplémentaires effectuées suivant une technique perfectionnée mettant en œuvre des impulsions de courant instantanées (qui écartaient la risque d'une élévation de température) ont confirmé la conclusion de Wien sur l'influence qu'exerce l'intensité du champ sur la conductibilité des électrolytes.

En ce qui concerne les électrolytes forts, l'effet Wien peut être interprété sur la base de la théorie de la conductibilité électrique de Debye-Onsager. Pour Debye et Hückel, tout ion présent en solution est entouré d'une atmosphère ionique à rayon $1/\chi$. Tant que la vitesse de mouvement de cet ion est faible (comparativement à celle de dégradation et de formation de l'atmosphère ionique), les effets de freinage liés à l'atmosphère ionique continuent à se maintenir et la valeur de la conductance équivalente, pour une concentration donnée, est égale à

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_{\mathrm{I}} - \lambda_{\mathrm{II}}. \qquad (5.19)$$

Mais, pour autant que l'on sache, la mobilité ionique ne reste pas constante avec l'augmentation de l'intensité du champ mais croît en conformité avec l'équation (4.10):

$$v_i = \frac{z_i e}{\mathfrak{r} k_i} \psi'.$$

Pour une valeur suffisamment élevée de ψ', il peut se trouver que le trajet parcouru par les ions au cours de la dégradation de l'atmosphère ionique ancienne et la formation de l'atmosphère ionique nouvelle, c.-à-d. pendant un temps de relaxation double τ_r, sera

égal ou supérieur au rayon de l'atmosphère ionique:

$$2\tau_r \frac{z_i e}{\mathfrak{r} k_i} \psi' = 2\tau_r v_i^0 \psi' \gg 1/\chi. \qquad (5.20)$$

Dans ces conditions, l'ion sortira des limites de l'atmosphère ionique. Cette dernière n'aura pas le temps de se former à chaque site nouveau de l'ion et, par conséquent, son effet de freinage global diminuera. En recourant à l'équation (5.20), on peut évaluer approximativement l'intensité du champ à laquelle l'effet Wien commencera à s'exercer. En utilisant l'équation (5.10) pour traduire le temps de relaxation et en substituant ce dernier dans l'expression (5.20), on peut trouver l'intensité du champ:

$$\psi' = \frac{1}{2} \cdot \frac{kT}{\mathfrak{r} k_i v_i^0} \chi = \frac{kT}{2ze} \chi. \qquad (5.21)$$

Dans le cas d'un électrolyte mono-monovalent et à une température de 20 °C environ, l'équation (5.11) se voit simplifier jusqu'à

$$\psi' = 4 \cdot 10^5 \sqrt{c}.$$

De cette manière, pour une solution 0,01 N d'un électrolyte mono-monovalent l'effet Wien commencera à s'exercer avec des champs de $4 \cdot 10^4$, et pour une solution 1 N, avec des champs de $4 \cdot 10^5$ V/cm.

Toute nouvelle augmentation de l'intensité du champ aura pour conséquence une vitesse de mouvement des ions si élevée que l'atmosphère ionique n'aura pas le temps de se former. Tous les effets de freinage qui en relèvent disparaîtront. On n'observera aucune variation de la conductibilité, aucune variation résultant de l'effet d'électrophorèse, ni la variation qui est due à l'effet de relaxation. Dans ce cas,

$$\lambda_{\mathrm{I}} = 0, \ \lambda_{\mathrm{II}} = 0 \ \text{et} \ \lambda_c = \lambda_0.$$

L'influence exercée par l'intensité du champ sur la conductibilité des électrolytes faibles (au sein desquels les forces d'interaction sont voisines de zéro à cause de la basse concentration en ions libres) doit être en rapport avec la variation du degré de dissociation électrolytique survenant sous l'action du champ appliqué. En s'inspirant de cette supposition, Onsager a élaboré une théorie qualitative et quantitative de ce phénomène. Il a démontré que la vitesse de dissociation des électrolytes faibles va croissant avec l'intensité du champ, alors que la vitesse de recombinaison des ions n'en dépend pas; en conséquence, le degré de dissociation doit augmenter. L'accroissement relatif de la constante de dissociation, calculé par Onsager à l'aide de sa théorie, s'accorde parfaitement avec les données expérimentales de Wien.

Peu de temps après la découverte de Wien, Debye et Falkenhagen ont pressenti l'existence d'un autre effet, qui consiste essentiel-

lement dans l'augmentation de la conductibilité électrique des solutions électrolytiques avec la fréquence du champ appliqué. Cet effet s'appelle *effet Debye-Falkenhagen* ou *dispersion de la conductibilité*. Son apparition éventuelle est également déterminée par l'existence de l'atmosphère ionique. En effet, aux fréquences élevées les ions en solution ne se déplacent point mais font des mouvements oscillatoires dans une direction parallèle à l'orientation du champ. L'ion central n'a d'ailleurs pas le temps de sortir des limites de l'atmosphère ionique qui n'a pas, elle non plus, le temps de se dégrader d'une façon appréciable, de sorte qu'elle ne fait à tout moment que des oscillations orientées dans un sens contraire à celui du mouvement de l'ion central. Dans ce cas, les forces liées à la dégradation et la création de l'atmosphère ionique, c.-à-d. les forces de relaxation, se manifestent dans un moindre degré et la conductibilité de la solution va en augmentant. Aux hautes fréquences elle atteint une valeur qui est différente d'une quantité λ_{I} de la conductibilité à dilution infinie, étant donné que l'effet de relaxation disparaîtra : $\lambda_{\text{II}} = 0$, alors que l'effet d'électrophorèse se maintiendra. On aura en l'occurrence

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_{\text{I}}.$$

Wien a vérifié par voie expérimentale les calculs de Debye et Falkenhagen et a mis en évidence leur concordance avec l'expérience.

5.2.3. INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES NOMBRES DE TRANSPORT. NOMBRES DE TRANSPORT VRAIS

Les lois régissant la variation des nombres de transport avec la concentration peuvent être expliquées en partant de la théorie de la conductibilité électrique de Debye-Onsager. C'est ainsi qu'en s'inspirant de cette théorie, Stokes a déduit des équations traduisant la relation, telle qu'on l'observe dans l'expérience, entre les nombres de transport et la concentration de l'électrolyte. Il a montré que si, à dilution infinie, le nombre de transport d'un ion t_i^0 est égal à 0,5, il restera constant avec une variation de la concentration (ou de la force ionique) de la solution. Pour $t_i^0 > 0{,}5$ un accroissement de force ionique fait augmenter le nombre de transport, c.-à-d. que $t_i > t_i^0$. Au contraire, pour $t_i^0 < 0{,}5$, un accroissement de force ionique fait diminuer le nombre de transport et $t_i < t_i^0$.

D'autre part, on ne saurait expliquer le caractère de la relation entre les nombres de transport et la température si l'on ne fait entrer en ligne de compte que les forces d'interaction des ions, il faut également prendre en considération la solvatation de ceux-ci. En tenant compte du phénomène de solvatation, on comprendra facilement l'accroissement des mobilités et des nombres de transport des cations en fonction de l'augmentation de leurs rayons, phénomène

observé dans une série de composés similaires. Par suite de la solvatation, des dimensions effectives des particules d'un petit rayon en mouvement se trouvent augmentées dans une mesure plus grande que celles des grosses particules et la vitesse de leur mouvement décroît. L'aptitude des nombres de transport à tendre vers une valeur limite égale à 0,5 avec l'élévation de température doit être mise en rapport avec le phénomène de déshydratation qui s'accentue au fur et à mesure qu'augmente la température et, par voie de conséquence, avec l'égalisation des dimensions effectives des ions. Il est également facile de comprendre pourquoi les coefficients de température de la conductibilité électrique coïncident avec ceux de la viscosité de l'eau si l'on prend en considération que les ions en solution sont hydratés et, par conséquent, leur mouvement est tributaire du frottement entre les molécules d'eau entrant dans les enveloppes d'hydratation et l'eau environnante.

Etant donné que les ions se déplacent conjointement avec de l'eau, les nombres de transport trouvés par exemple d'après la variation de la concentration de l'électrolyte dans le voisinage des électrodes, c.-à-d. par la méthode de Hittorf, ne correspondent pas à leurs valeurs vraies. Les diverses espèces ioniques se déplacent à des vitesses différentes et le nombre de molécules d'eau liées aux ions varie d'une espèce à l'autre, aussi la variation de concentration au voisinage de l'électrode aura-t-elle pour cause la réduction (ou l'augmentation) non seulement du nombre de particules de soluté mais aussi du nombre de molécules d'eau. Pour cette raison, les nombres de transport déterminés sans tenir compte de l'effet d'hydratation des ions sont appelés *nombres apparents* ou *nombres de Hittorf*, tandis que les nombres de transport comportant la correction liée à l'effet d'hydratation sont dits *nombres vrais* ou *nombres de Washburn* (Washburn fut le premier à étudier ce phénomène). Les nombres de transport apparents t_i et vrais T_i sont liés entre eux par les relations qui vont suivre:

pour les cations:

$$T_+ = t_+ + c\Delta n_{H_2O} \qquad (5.22)$$

et pour les anions:

$$T_- = t_- - c\Delta n_{H_2O}, \qquad (5.23)$$

où c = la concentration initiale de la solution

$\Delta n_{H_2O} = n_{h(+)} - n_{h(-)}$, autrement dit, c'est la différence entre les nombres d'hydratation pour le cation $n_{h(+)}$ et l'anion $n_{h(-)}$, rapportée à un équivalent-gramme.

Si l'on veut obtenir des nombres de transport vrais à partir de nombres apparents, il faut connaître les nombres d'hydratation des ions. Toutefois, leurs valeurs sont aléatoires et ne peuvent être utilisées lors des calculs d'après les équations (5.22) et (5.23). Dans

le but de déterminer des nombres de transport vrais, on a proposé d'introduire dans la solution, outre l'électrolyte (dont les nombres de transport sont à déterminer), une substance soluble non ionisée et chimiquement passive. Ses particules n'ont point de charge et, de toute évidence, ne peuvent intervenir dans le passage du courant. Dans ce cas, la variation de la concentration en électrolyte est déterminée non pas par rapport à l'eau, qui se déplace conjointement avec ses ions, mais par rapport à la substance ajoutée. On espérait obtenir de la sorte les nombres de transport vrais et, en les comparant avec les nombres apparents, déterminer aussi la différence entre les nombres d'hydratation des ions de l'électrolyte. Si l'on faisait ensuite une supposition plus ou moins bien fondée sur le nombre d'hydratation de l'un des ions, on pourrait déterminer les nombres d'hydratation des autres ions. Il s'avère pourtant impossible de trouver un corps parfaitement inerte, qui ne participe pas à la circulation du courant. Pour cette raison, on fait aujourd'hui usage des nombres de transport apparents, d'autant plus que précisément ces nombres sont particulièrement nécessaires pour déterminer les conditions du déroulement de nombreux processus électrochimiques.

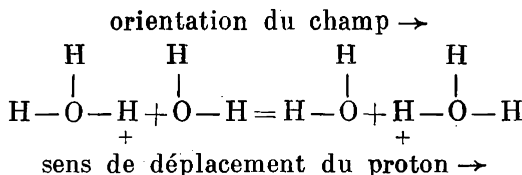
5.3. Anomalies de la conductibilité électrique. Quelques cas particuliers de conduction

5.3.1. MOBILITÉ ANORMALE DES IONS HYDROGÈNE ET DES IONS OXHYDRILE

La mobilité anormale des ions hydrogène et oxhydrile, nettement supérieure à celle de tous les autres ions, nous porte à supposer que le déplacement de ces ions dans les solutions aqueuses s'effectue par un mécanisme particulier. La théorie moderne de la mobilité anormale des ions hydrogène et oxhydrile, élaborée par Bernal et Fowler, est le résultat de l'évolution des idées concernant le mécanisme de la conduction des électrolytes, idées émises par Grotthuss dès le début du siècle dernier.

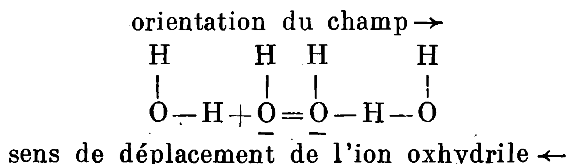
La majeure partie de l'énergie d'hydratation d'un proton étant libérée lors de son union avec la première molécule d'eau, on admet que l'ion hydrogène doive être présent dans les solutions aqueuses sous forme d'un ion hydroxonium H_3O^+. Le proton peut sauter d'une molécule d'eau sur une autre molécule. Ces passages impliquent une certaine énergie d'activation. En l'absence d'un champ extérieur, les sauts de proton sont équiprobables pour toute direction. L'application d'un champ fait augmenter la probabilité de saut dans la direction du champ (étant donné que l'énergie d'activation se voit diminuer dans cette même direction) et le processus de déplacement du proton s'effectuera en chaîne suivant ce qu'on

appelle *mécanisme de relais*, lorsque le proton se voit transférer d'une molécule d'eau à une autre à la manière d'une estafette :



Comme il ressort du schéma, la molécule d'eau résultant du détachement du proton à partir de l'ion hydroxonium se trouve orientée d'une façon défavorable pour le saut suivant, ce qui abaisse la vitesse de mouvement du proton.

La mobilité anormale de l'ion hydroxonium peut être présentée sous forme d'une chaîne :



Etant donné que l'énergie de détachement d'un proton à partir du résidu oxhydrile OH^- dans la molécule d'eau est supérieure à celle de détachement de H^+ à partir de la molécule d'eau dans l'ion hydroxonium, il s'ensuit que la probabilité de ces sauts doit être moindre et la vitesse de mouvement des ions oxhydrile doit être inférieure à celle des ions hydrogène. L'orientation défavorable de la molécule d'eau formée accentue en l'occurrence, elle aussi, les empêchements stériques en entravant ainsi le saut suivant du proton, la conséquence en étant un abaissement de la vitesse de mouvement des ions oxhydrile.

La mobilité anormale des ions hydrogène est observée, non seulement dans l'eau, mais encore dans d'autres solvants où un équilibre protolytique est possible (alcools, acides carboxyliques, acide sulfurique et certains autres liquides). En outre, le mécanisme de conduction par relais n'est point du tout l'apanage des protons, car il se manifeste (tel quel ou en combinaison avec d'autres mécanismes) dans tous les cas où le saut d'un ion d'une particule de solvant à l'autre est possible.

C'est ainsi que, de toute évidence, les chlorures dans le pentachlorure d'antimoine, les iodures dans l'iode liquide conduisent le courant par le mécanisme de relais. La vitesse de leur migration sera, toutefois, plus faible du fait de la masse plus grande des ions « à transmettre » et en raison de l'accroissement d'inertie des molécules de solvant.

5.3.2. CONDUCTIBILITÉ ANORMALE DANS LES SOLUTIONS NON AQUEUSES D'ÉLECTROLYTES

Pour les solutions aqueuses de la plupart des électrolytes, la variation de la conductance équivalente (ou molaire) avec la dilution est traduite par une courbe à allure douce (v. fig. 14). La conductance d'un électrolyte croît au fur et à mesure que s'effectue la dilution, tendant à la limite vers la valeur de la conductance à dilution infinie. Kabloukov a découvert (1890) une courbe conductance molaire-dilution (λ-V) d'allure tout à fait différente au cours de ses recherches sur les propriétés des solutions de chlorure d'hydrogène dans l'alcool amylique. Il a établi que dans un certain domaine de concentration la conductibilité de la solution, au lieu de croître, diminuait avec la dilution. Ces recherches ont été poursuivies par la suite par de nombreux chercheurs qui ont confirmé les résultats obtenus par Kabloukov. Il s'est trouvé que lorsque l'on mettait en œuvre des solvants à basse constante diélectrique, on obtenait, au lieu de la courbe monotone conductance équivalente-dilution, propre aux solutions aqueuses, des courbes possédant un minimum suivi d'une portion ascendante à allure douce. On peut parfois trouver, sur les courbes λ-V ou λ-c, un maximum et un minimum à la fois; il s'ensuit que dans ce cas la relation entre la conductance et la concentration se révèle plus complexe que pour les solutions aqueuses (v. fig. 15).

La variation de la conductance molaire (ou équivalente) avec la dilution, variation caractérisée par l'apparition d'extrémums sur la courbe λ-V, est due à une conductibilité anormale.

Sakhanov a fait remarquer que dans les solutions concentrées la valeur de la conductibilité à mesurer comprend comme partie intégrante l'effet de viscosité. Pour cette raison, il a introduit la notion de *conductance corrigée* λ_{cor} qui n'est autre que la valeur de la conductance équivalente, déduite en tenant compte de l'accroissement pris par la viscosité à une dilution donnée γ comparativement à la viscosité correspondant à une dilution infinie γ_∞:

$$\lambda_{\text{cor}} = \lambda \frac{\gamma}{\gamma_\infty}. \tag{5.24}$$

La conductance corrigée est plus sensible à la variation de composition de la solution que la valeur classique de la conductance sans correction de viscosité. En procédant à une étude comparative de la conductibilité des électrolytes dans divers solvants, il convient de prendre en considération l'influence exercée par la viscosité du milieu sur cette caractéristique.

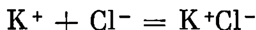
Ni la théorie classique de la conductibilité électrique, ni la théorie moderne de Debye-Onsager ne peuvent servir de base quand on cherche à interpréter le phénomène de conduction anormale.

Même en prenant en considération la solvatation on n'a pas pu obtenir des courbes conductance équivalente-dilution (λ-V) avec des extrémums. La théorie de la conduction anormale fut formulée pour la première fois en 1913-1916 par Sakhanov qui partait de théories concernant l'association des électrolytes. L'association est la plus marquée dans les solvants à basse constante diélectrique; elle est à l'origine de la formation, au sein des solutions, de composés moléculaires et ioniques complexes. Sakhanov a déduit une équation traduisant la dépendance de λ à l'égard de V, qui s'accorde qualitativement avec le tracé des courbes expérimentales de conductibilité anormale.

A la suite de recherches ultérieures, les idées de Sakhanov ont été notablement complétées et développées. C'est ainsi que Sémentchenko (1923-1924) et Bjerrum (1926-1927) ont montré que dans les solutions aqueuses concentrées d'électrolytes (et s'il s'agit de solvants non aqueux à basse constante diélectrique, également pour les concentrations modérées de l'électrolyte) on peut assister à la formation de paires ioniques ou doublets ioniques M^+A^-. Les paires ioniques constituées de deux ions de signes opposés prennent naissance par suite de l'action de forces purement coulombiennes, aussi sont-elles moins stables que les molécules non dissociées de l'électrolyte. La liaison entre ces ions est pourtant suffisamment solide pour qu'ils perdent leurs caractères autonomes et commencent à acquérir des caractères (telle la mobilité) propres aux particules non chargées. L'apparition dans une solution de paires ioniques, à côté des molécules ordinaires, peut entraîner un abaissement plus rapide de la conductance molaire avec l'augmentation de concentration, cet abaissement devant être d'autant plus prononcé que la constante diélectrique du solvant est plus basse.

L'influence qu'exerce la nature du solvant sur la dissociation (et l'association) des solutés, leur conductibilité et leur diffusion sera mieux comprise si l'on prend en considération la nature des liaisons s'exerçant entre les particules de ces corps à leur état initial, c.-à-d. à leur état « pur ». En se plaçant à ce point de vue, on peut diviser tous les corps en deux groupes. Le premier d'entre eux englobe les composés dont le réseau cristallin est constitué d'ions individuels. Quand il s'agit de décrire le comportement des corps de ce genre lors de la dissolution, il serait erroné d'employer le terme de « dissociation électrolytique », ces corps ne contenant point, dès le début, de molécules non dissociées. L'équilibre de la dissociation, tel qu'Arrhenius le concevait, est ici dénué de tout sens physique. Les corps de ce genre sont communément appelés *ionophores*; le chlorure de potassium en est un exemple type. Pour les ionophores tels que KCl, à l'état dissous, il est plus correct d'écrire, au lieu de la réaction de dissociation mettant en jeu les molécu-

les de KCl non existantes, la réaction d'association



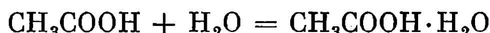
$$K^+ + Cl^- = K^+Cl^-$$

conduisant aux doublets ioniques qui se forment à partir des ions individuels de départ.

L'influence exercée par le solvant, notamment par la constante diélectrique de celui-ci, est ici attribuable en premier lieu à la réaction d'association et non point à celle de dissociation *. Lorsque l'eau, avec sa constante diélectrique élevée, fait office de solvant, la formation de doublets ioniques est peu probable, l'énergie d'attraction coulombienne interionique étant faible en comparaison de l'énergie thermique. C'est pourquoi dans l'eau tous les ionophores sont des électrolytes forts et se présentent sous forme d'ions hydratés autonomes. Quand on passe aux solvants autres, que l'eau, à constante diélectrique plus faible, l'équilibre de l'association ionique se déplace vers la droite, la conséquence en étant une réduction du nombre d'ions individuels, une augmentation de la probabilité de formation de doublets ioniques ainsi que de complexes ioniques à structure plus évoluée, une diminution de conductibilité électrique et l'apparition d'une conductibilité anormale.

L'autre groupe embrasse les corps qui sont un ensemble de molécules, c.-à-d. un ensemble de particules neutres, non chargées. La formation d'ions résultant de la dissolution des corps de ce genre et partant l'acquisition de la faculté de transmettre un courant électrique sont possibles grâce à leur interaction avec le solvant. Ce groupe de corps a reçu le nom d'*ionogènes*. L'exemple type des ionogènes est l'acide acétique. Le phénomène de formation d'ions lors de la dissolution de l'acide acétique, dans l'eau, par exemple, peut être représenté par l'ensemble des réactions suivantes:

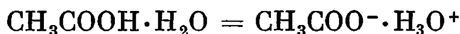
1) interaction chimique avec le solvant



$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COOH \cdot H_2O$$

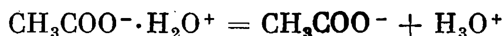
conduisant à un complexe moléculaire;

2) transformation du complexe moléculaire en une paire d'ions à la faveur d'une transposition intramoléculaire:



$$CH_3COOH \cdot H_2O = CH_3COO^- \cdot H_3O^+$$

3) dégradation de la paire ionique en ions libres:



$$CH_3COO^- \cdot H_2O^+ = CH_3COO^- + H_3O^+$$

L'équilibre de cette dernière réaction est en règle générale déplacé vers la gauche (à l'exception des solutions très diluées). De ce fait,

* La solvatation sert en l'occurrence de source d'énergie, non pour la dissociation des molécules, mais pour la destruction du réseau cristallin.

les ionogènes en solutions aqueuses sont normalement des électrolytes faibles et de mauvais conducteurs d'électricité.

Selon Fuoss et Kraus (1934-1935), les solutions concentrées peuvent aussi être le siège de la formation de triplets ioniques (outre celle de doublets ioniques non chargés) dans lesquels la charge résultante de l'ensemble ionique n'est pas nulle:

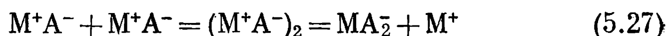


$$M^+A^- + A^- = MA_2^- \quad (5.25)$$

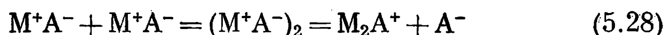


$$M^+A^- + M^+ = M_2A^+ \quad (5.26)$$

La formation de triplets ioniques peut également être présentée comme le résultat de l'association de deux paires ioniques, suivie de l'ionisation des complexes ainsi formés



$$M^+A^- + M^+A^- = (M^+A^-)_2 = MA_2^- + M^+ \quad (5.27)$$



$$M^+A^- + M^+A^- = (M^+A^-)_2 = M_2A^+ + A^- \quad (5.28)$$

L'introduction de la notion de triplets ioniques permet d'expliquer l'apparition d'un minimum sur la courbe conductance équivalente-dilution (λ-V). En effet, dans le domaine des fortes dilutions la solution ne contient que les molécules simples de l'électrolyte et les ions simples qui leur correspondent. Avec l'augmentation de concentration, la conductance équivalente diminuera, car l'équilibre entre les ions et les molécules se déplacera vers la gauche, c.-à-d. dans le sens des molécules non dissociées. A mesure que la concentration continue d'augmenter, la formation de triplets ioniques d'après les réactions (5.27) et (5.28) devient possible et la conductance équivalente accusera une augmentation due à la participation directe des triplets au transport du courant. En s'inspirant de ces considérations, Fuoss et Kraus ont déduit une équation traduisant la relation entre la conductance équivalente et la concentration de l'électrolyte:

$$\lambda_c = \text{const}_1 \, c^{-1/2} + \text{const}_2 \, c^{+1/2}. \quad (5.29)$$

Les constantes de l'équation (5.29) dépendent des constantes d'équilibre des réactions ioniques indiquées et des valeurs limites de la conductance équivalente pour des concentrations en particules MA, MA_2^- et M_2A^+ égales à zéro. L'équation (5.29) décrit une courbe possédant un minimum et on peut démontrer qu'il est facile de déterminer la concentration correspondant à la conductance minimale si l'on connaît les constantes d'équilibre pour les réactions de formation des triplets ioniques et les valeurs de leur conductance limite.

Quand on passe aux solvants non aqueux à basses constantes diélectriques, la différence entre les ionophores et les ionogènes est moins marquée. Dans les deux cas, l'interaction chimique entre le solvant et le soluté commence à jouer un rôle important. C'est

ainsi que dans l'ammoniac liquide les conductances du chlorure de potassium et de l'acide acétique (présent sous forme d'acétate d'ammonium) ont des valeurs proches et varient d'une façon similaire avec la concentration du soluté.

Afin de pouvoir expliquer l'apparition d'un maximum sur la courbe représentative de conductance, maximum souvent observé pour les solutions concentrées non aqueuses d'électrolytes, il est nécessaire d'admettre l'existence, à côté des triplets ioniques chargés, de composés associés non chargés. Ils peuvent notamment prendre naissance en vertu de la réaction



$$M_2A^+ + MA_2^- = (MA)_3 \qquad (5.30)$$

La présence de particules associées tant chargées que non chargées dans les solutions de ce genre est aujourd'hui prouvée par voie expérimentale. L'influence exercée par de tels complexes sur les propriétés des solutions d'électrolytes n'est pas limitée aux phénomènes de conduction. Il est également nécessaire de la faire entrer en ligne de compte lorsqu'on étudie l'équilibre dans les solutions d'électrolytes. La formation de doublets et triplets ioniques et de complexes non chargés doit aussi avoir une répercussion sur le déroulement d'autres phénomènes, telle la diffusion.

De cette manière, pour une température et une pression données, la conductibilité de tout système constitué d'un soluté et d'un solvant est déterminée par la nature des liaisons chimiques s'établissant entre les particules de soluté à leur état initial, le caractère de l'interaction solvant-soluté, la constante diélectrique du solvant et la viscosité de la solution. Les deux derniers facteurs jouent un rôle particulièrement important s'il s'agit des solvants chimiquement passifs. Ainsi que Fialkov l'a montré (1965-1966), on observe dans ce cas une relation linéaire entre le logarithme du produit de la viscosité par la conductibilité et l'inverse de la constante diélectrique de la solution. Il a trouvé que si le rapport de la viscosité de l'électrolyte à la viscosité du solvant dépasse une certaine valeur critique, on voit apparaître un maximum sur la courbe conductivité-concentration.

5.3.3. CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS DE CERTAINS MÉTAUX DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Des courbes semblables à celles qui représentent la conduction anormale des électrolytes dans les solvants organiques non aqueux ont été obtenues au cours de recherches sur les solutions de métaux alcalins et alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide. Sur la courbe représentative de conductance molaire d'une solution de sodium dans l'ammoniac liquide (fig. 18) on observe, pour une certaine composition de la solution, un minimum de conductance, après

quoi celle-ci croît avec la dilution, tendant vers une certaine valeur limite. On pourrait, mettant à profit l'analogie formelle entre la conductibilité anormale dans les solvants à basse constante diélectrique et la conductibilité des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide, essayer d'étendre à ce dernier phénomène les théories sur la formation des complexes ioniques. Toutefois, la conductibilité des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide est tellement élevée que les ions seuls (les ions complexes et simples ensembles) sont incapables de l'assurer. Ces solutions intéressantes sont nettement différentes de par leur nature des solutions d'électrolytes dans l'eau ou dans les solvants organiques.

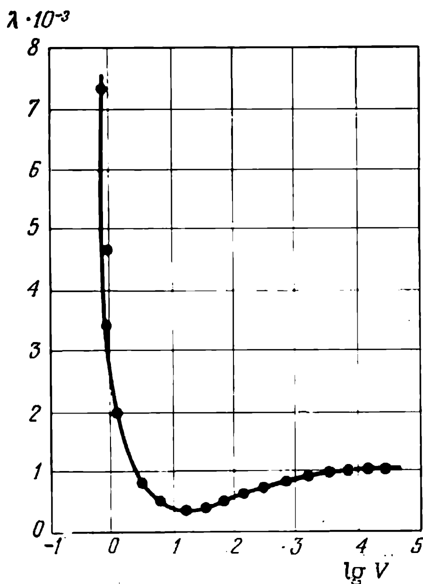
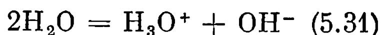


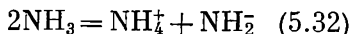
Fig. 18. Variation de conductance molaire d'une solution de sodium dans l'ammoniac liquide en fonction de la dilution

L'ammoniac liquide est un solvant rappelant l'eau sous certains rapports. Autant que l'on sache, la conductibilité propre de l'eau apparaît à la suite de sa dissociation d'après l'équation



$$2H_2O = H_3O^+ + OH^- \quad (5.31)$$

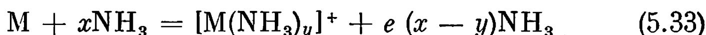
et sa constante de dissociation aux températures normales est voisine de 10^{-14}. Dans l'ammoniac liquide il existe aussi un équilibre similaire à (5.31)



$$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^- \quad (5.32)$$

mais la constante d'équilibre de cette réaction se chiffre à —33 °C (selon Monossohn et Pleskov) par environ 10^{-33}, chiffre inférieur de plusieurs ordres à la constante de dissociation de l'eau. De ce fait, la conductibilité propre de l'ammoniac liquide est notablement inférieure à celle de l'eau. Tout comme l'eau, l'ammoniac liquide est susceptible de dissoudre les métaux alcalins en des proportions considérables. Ainsi, à —33,7 °C, 1 atome-gramme de lithium se dissout dans 3,7 moles, 1 atome-gramme de sodium, dans 5,5 moles et 1 atome-gramme de potassium, dans 5,0 moles d'ammoniac liquide. Mais, à la différence de l'eau, la dissolution des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide n'entraîne aucune décomposition du solvant ni aucun dégagement d'hydrogène gazeux. En partant de ce fait ainsi que de certaines autres données, le phénomène de dissolution des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide peut être décrit

par l'équation



$$M + xNH_3 = [M(NH_3)_y]^+ + e\,(x - y)NH_3 \qquad (5.33)$$

Par conséquent, le passage d'un courant à travers les solutions de ce genre est assuré à la fois par les ions du métal et les électrons solvatés par l'ammoniac. L'équation (5.33) permet d'expliquer la variation de la conductibilité avec la dilution, variation observée dans l'expérience. Dans le domaine des solutions proches de la solution saturée le degré de solvatation des ions et des électrons est infinitésimal ($x \to 0$). Les électrons se comportent dans ces solutions comme des électrons libres dans les métaux et leur conductibilité diffère peu de la conductibilité des métaux. Pour la solution saturée de potassium dans l'ammoniac liquide, la conductivité se chiffre par $0{,}5 \cdot 10^4$ ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1}. Ce chiffre est tout à fait comparable à la valeur de la conductivité d'un conducteur métallique tel que le mercure ($1 \cdot 10^4$ ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1}). D'autre part, la conductivité maximale des solutions aqueuses d'acide sulfurique, qui est un des meilleurs conducteurs ioniques, ne s'élève qu'à 0,7 ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1}, c.-à-d. qu'elle est de presque quatre ordres inférieure à la conductivité de la solution saturée de potassium dans l'ammoniac liquide. Avec la dilution, le degré de solvatation des électrons va croissant (x est en augmentation), leur mobilité diminue notablement et on observe une chute brutale de la conductibilité de la solution. Avec les dilutions encore plus grandes, le degré de solvatation cesse de varier, mais le degré de dissociation continue de croître, ce qui a pour effet un accroissement de conductance molaire. La valeur limite de la conductance molaire dans l'ammoniac liquide à une dilution infinie est plusieurs fois supérieure à la conductance molaire des solutions aqueuses d'électrolytes dans les mêmes conditions. Une conductibilité si élevée s'explique principalement par la nature spécifique des anions (électrons solvatés), pour lesquels, dans une mesure encore plus grande que pour les protons, est probable le mécanisme de la conduction en chaîne proposé par Grotthuss, ainsi que par la viscosité plus faible de l'ammoniac liquide par rapport à l'eau. De cette manière, la conductibilité des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide est un cas particulier d'une conduction du *type électrono-ionique* ou du *type mixte*. Suivant la composition de la solution, les proportions relatives des conductibilités électronique et ionique peuvent varier dans de larges limites.

5.3.4. QUELQUES AUTRES SYSTÈMES À CONDUCTIBILITÉ MIXTE

Les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide ne sont pas les seuls conducteurs à conductibilité mixte. On peut également classer parmi ceux-ci les gaz exposés à l'action d'une décharge électrique, d'une radiation radioactive, d'une température très

haute, etc. La plupart des sels solides aux températures normales présentent une conductibilité ionique du *type unipolaire*, c.-à-d. qu'une seule espèce ionique participe dans ce cas à la transmission du courant. Ainsi, dans les cristaux de halogénure d'argent le courant est transféré uniquement par les cations, d'où il découle que le nombre de transport de l'ion argent est égal à l'unité, tandis que pour l'ion halogène il est égal à zéro. Par contre, dans les cristaux de nitrate de plomb le nombre de transport du cation est égal à zéro et ce sont les ions nitrate qui, seuls, sont aptes à la migration dans un champ électrique. Pourtant, avec l'élévation de température, la presque totalité des sels solides commencent à manifester aussi une conductibilité électronique. Ils deviennent des conducteurs à conductibilité mixte, d'une nature rappelant souvent celle des semiconducteurs. Pour quelques-uns des composés solides, notamment pour la variété α de Ag_2S, la conductibilité mixte est observée pour une large gamme de températures. Des substances telles que les amalgames et les alliages de métaux, qui se classent franchement parmi les conducteurs de première classe (surtout à l'état fondu), manifestent, au cas où l'on y fait circuler des courants d'une forte intensité, une faible conductibilité ionique, l'un des constituants de l'alliage migrant vers la cathode, l'autre vers l'anode. La nature du transport du courant par les ions dans les amalgames et les alliages est encore insuffisamment étudiée, bien qu'il y ait lieu de supposer que ce phénomène est de par sa nature plus proche non des phénomènes de conduction ionique mais de ceux de diffusion, compliqués par la présence d'un champ électrique (électrodiffusion).

5.3.5. CERTAINES PARTICULARITÉS DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SEMICONDUCTEURS

On peut se faire une idée du mécanisme de conduction du courant à travers les semiconducteurs en partant d'une théorie des bandes des solides. Cette théorie permet également d'établir les différences dans la nature de la conduction des métaux, des isolants et des semiconducteurs.

Autant que l'on sache, le comportement d'un ensemble d'électrons diffère de celui d'électrons isolés. Dans le premier cas, l'énergie des électrons se quantifie et, partant, elle ne peut prendre que des valeurs déterminées. Au cours de la formation d'un solide à partir d'atomes, l'interaction de ces derniers a pour effet la décomposition des niveaux uniques et leur transformation en bandes énergétiques aux niveaux quantifiés. Deux électrons au maximum peuvent se trouver à chaque niveau énergétique d'une bande donnée. Pour les phénomènes de conduction, ce sont les *bandes de valence* et la *bande excitée de conduction* qui sont les plus importantes. Au zéro absolu, le niveau inférieur de la bande de valence est occupé par deux élec-

trons, les deux suivants se trouvent au niveau excité le plus proche, et ainsi de suite. Avec l'élévation de température, les électrons passeront en partie, à la faveur de l'excitation thermique, à des niveaux non occupés (vides) plus hauts, certains d'entre ces derniers pouvant être le siège d'un seul électron au lieu de deux. Or, si l'on suppose qu'à partir du zéro absolu de température tous les niveaux sont comblés, un tel système ne sera pas susceptible de conduire les électrons. En effet, pour pouvoir prendre part au transport du courant, l'électron doit recevoir une certaine énergie supplémentaire cédée par le champ électrique et passer à un niveau (non occupé) plus élevé où il pourra migrer (dériver) dans le sens du champ appliqué. Toutefois, si tous les niveaux de la bande sont occupés, alors que la bande permise (bande de conduction) suivante à niveaux non occupés se trouve loin et que l'énergie requise pour faire passer un électron du niveau supérieur de la bande de valence au niveau inférieur de la bande de conduction dépasse considérablement l'énergie du champ, le courant ne pourra passer à travers le système, malgré l'existence de niveaux non occupés.

La haute conductibilité des métaux est due au fait que tantôt tous les niveaux de la bande de valence ne sont pas occupés, tantôt il y a recouvrement de deux bandes, une bande de valence avec une bande excitée de conduction, qui possèdent en outre un nombre suffisant de vacances. La largeur d'une bande donnée étant faible, on conçoit que même pour une énergie du champ peu élevée les électrons passeront aux niveaux suivants et participeront au transport du courant.

Au sein des isolants il n'y a de vacances à aucun des niveaux de la bande de valence et la distance entre celle-ci et la bande excitée suivante est grande. La largeur de la bande interdite (zone où les électrons ne peuvent se trouver en vertu du principe de Pauli) E_g se chiffre en l'occurrence à plusieurs électrons-volts. Pour les isolants types tels que le diamant ou l'oxyde de zinc, elle est égale à 5,6 et 3,2 eV respectivement. En cas d'application d'un champ, les électrons ne peuvent assurer le transport du courant, puisque tous les niveaux de la bande de valence sont saturés et que l'énergie requise pour les faire passer à la bande suivante est nettement supérieure à des énergies du champ ordinaires.

Dans les semiconducteurs, de même que dans les isolants, toute la bande de valence est occupée par les électrons, mais la bande de conduction n'en est séparée que par une faible barrière énergétique qui est normalement inférieure à 1 eV. Pour le germanium et le sulfure de plomb, qui sont des semiconducteurs types, la largeur de la bande interdite est égale respectivement à 0,66 et 0,37 eV. Pour cette raison, dans un semiconducteur les électrons peuvent passer dans la bande de conduction dès qu'un apport d'énergie relativement faible est assuré de l'extérieur, par exemple sous

forme de la chaleur, de la lumière ou de l'intensité du champ électrique. En même temps, le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction fait apparaître dans la première un défaut de charges négatives ou un excédent de charges positives. Si en l'occurrence, on établit un champ, il en résultera, dans la bande de conduction, une migration d'électrons, ce qui fait que dans la bande de valence, à la place d'un électron parti, peut venir l'électron voisin, laissant derrière lui une lacune qui acquerra une charge positive excédentaire. Le mouvement d'un électron dans la bande de valence, suivi de l'occupation des places libres, équivaut au déplacement, dans le sens opposé, de ces places libres qui ont reçu le nom de *trous*. De cette manière, dans les semiconducteurs le transport du courant est assuré par les électrons dans la bande de conduction et par les trous dans la bande de valence. Le mécanisme décrit implique que les nombres de porteurs de charges contraires, c.-à-d. les nombres d'électrons et de trous, soient égaux. Les semiconducteurs de ce genre sont appelés *semiconducteurs intrinsèques* ou *semiconducteurs n-p* (n désignant « négatif », et p, « positif »).

Par analogie avec les solutions d'électrolytes, la formation d'un couple électron-trou * peut être présentée sous forme d'une réaction de dissociation:

$$(eh) = e + h,$$

où e = un électron
h = un trou.

Dans un semiconducteur intrinsèque, $n = p = n_i$, aussi peut-on faire appel à une notion analogue au produit ionique de l'eau:

$$np = n_i^2, \tag{5.34}$$

où n et p = la concentration d'électrons et de trous dans 1 cm³ respectivement
n_i = le nombre moyen de porteurs de charge dans le semiconducteur intrinsèque.

A la température ambiante, la valeur de n_i se chiffre pour le germanium pur à $2{,}5 \cdot 10^{13}$ par 1 cm³ environ, alors que le nombre d'atomes de germanium dans 1 cm³ est égal à $4{,}5 \cdot 10^{22}$, de sorte que le produit des électrons par les trous est égal à $6{,}25 \cdot 10^{26}$, et la constante de dissociation, à $6{,}25 \cdot 10^{26}/4{,}5 \cdot 10^{22} = 1{,}39 \cdot 10^4$.

Conformément aux équations (4.19), (4.26) et en vertu de la loi de Ohm, on peut écrire pour la conductivité $\varkappa_{int}$ du semiconducteur intrinsèque:

$$\varkappa_{int} = qn_i (v_e + v_h), \tag{5.35}$$

où q = la charge du porteur de courant.

---

* Le système constitué d'un électron et d'un trou liés l'un à l'autre est d'ordinaire appelé « exciton ».

Il découle de ce qui vient d'être dit que dans les semiconducteurs, de même que dans les solutions électrolytiques, la circulation du courant est assurée tant par les particules positives que par les particules négatives. Dans les métaux le courant est transporté (sauf rares exceptions) par les électrons seuls, aussi peut-on écrire pour eux:

$$\varkappa_{\mathrm{M}} = qn_e v_e. \tag{5.36}$$

Le nombre de porteurs de courant ne varie pas en l'occurrence avec la température, alors que leur mobilité diminue avec l'élévation de température, principalement en raison de l'amplification des oscillations des ossatures atomiques dans le réseau cristallin du métal, qui entraîne une réduction de la longueur effective du libre parcours des électrons. Dans les semiconducteurs, comme dans les métaux, la mobilité des porteurs de courant décroît avec l'élévation de température, mais, simultanément, il y a augmentation du nombre de porteurs, qui, pour $E_g \gg kT$ * peut être représenté par la fonction de Boltzmann

$$n_i = n_i^0 e^{-E_g/2kT}.$$

Au lieu de (5.36), on peut alors écrire

$$\varkappa_{\mathrm{int}} = qn_i^0 e^{-E_g/kT}(v_e + v_h). \tag{5.37}$$

Etant donné qu'avec l'élévation de température la baisse de la mobilité est nettement plus lente que la croissance du nombre de porteurs, le coefficient de température de conductibilité électrique des semiconducteurs doit être positif, à la différence des métaux.

Le nombre et la nature des porteurs de courant dans les semiconducteurs dépendent dans une grande mesure de leur pureté et de la nature des impuretés. Il est admis de diviser ces dernières en impuretés donneurs et impuretés accepteurs, c.-à-d. en celles qui cèdent les électrons et celles qui en gagnent. Il s'ensuit que les impuretés donneurs font augmenter le nombre d'électrons, et les impuretés accepteurs, celui de trous. Cet effet produit par les impuretés peut être illustré en prenant comme exemple le germanium qui possède quatre électrons de valence. Si l'on substitue un atome pentavalent d'arsenic à un atome de germanium dans son réseau, un électron sera de trop. Pour que cet électron puisse prendre part à la conduction, il est nécessaire que le niveau énergétique de l'atome d'impureté soit situé dans une bande interdite à proximité de la bande de conduction (tout près du bord inférieur de cette dernière). Il en résultera que chaque atome d'impureté sera ionisé et les électrons passeront dans la bande de conduction. Le nombre de porteurs

* Dans un intervalle de température de 20 à 200 °C, kT varie de 0,025 à 0,04 eV, c.-à-d. que sa valeur reste inférieure à la valeur de E_g pour les semiconducteurs types.

de courant négatifs dans le semiconducteur contenant une impureté donneur sera supérieur à celui de porteurs positifs, mais l'équation (5.34) n'en reste pas moins valable, à l'instar du produit ionique de l'eau qui reste inchangé à la suite de l'addition d'une base. Supposons qu'un atome d'impureté donneur revient à 10^6 d'atomes du semiconducteur. Admettant que la totalité des atomes d'impureté (l'arsenic par exemple) sont ionisés, on trouve que 1 cm^3 de germanium contiendra $4{,}5 \cdot 10^{16}$ d'électrons appartenant aux ions étrangers. Il ressort de (5.34) qu'à la température de chambre la concentration de trous sera égale à

$$p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{(2{,}5 \cdot 10^{13})^2}{4{,}5 \cdot 10^{16} + 2{,}5 \cdot 10^{13}} = 1{,}4 \cdot 10^{10}\ \text{cm}^{-3}.$$

On en déduit que $n \gg p$ et que le courant est transporté essentiellement par les électrons. Les semiconducteurs doués d'une conduction par électrons par excellence sont appelés *semiconducteurs de type n* ou *semiconducteurs n* tout court.

Si l'on introduit dans un semiconducteur intrinsèque une impureté accepteur, par exemple si l'on dope le germanium à un atome de gallium qui ne possède que trois électrons de valence, ce dernier acquerra un électron cédé par le germanium et dans la bande de valence il y aura un trou. La condition de cette transition est la proximité du niveau énergétique du corps étranger, situé dans une base interdite pour le germanium, au niveau supérieur de la bande de valence du germanium. La concentration de trous devient alors prépondérante et le semiconducteur intrinsèque devient un *semiconducteur extrinsèque* de type p ou *semiconducteur p*. Pour les semiconducteurs extrinsèques, on a $n \neq p \neq n_i$, de sorte qu'au lieu de (5.35) on doit écrire:

$$\varkappa = q\,(nv_e + pv_h)$$

ou

$$\varkappa = qnv_e$$

pour les semiconducteurs n, car $n \gg p$, et

$$\varkappa = qpv_h$$

pour les semiconducteurs p, car $n \ll p$.

CHAPITRE VI

DIFFUSION DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

6.1. Lois fondamentales régissant la diffusion moléculaire

6.1.1. DÉDUCTION DES LOIS DE FICK

La diffusion apparaît comme le résultat du manque d'homogénéité de la composition d'un système, c.-à-d. dans le cas où différentes portions de ce système contiennent soit des corps différents, soit les mêmes corps mais en proportions diverses. Les *lois de Fick* donnent une expression quantitative des phénomènes de diffusion.

Soit un tube d'une section Ω, rempli d'une solution d'un corps quelconque (fig. 19), la concentration de celui-ci allant en décroissant suivant l'axe des x. Si l'on délimite mentalement, à l'intérieur

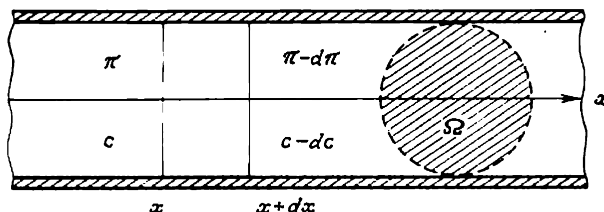


Fig. 19. Phénomène de diffusion (schéma)

du tube, une couche élémentaire comprise entre x et $x + dx$ (dont l'épaisseur est égale à dx et le volume, à $\Omega\, dx$), on constatera qu'à gauche de celle-ci la concentration et la pression osmotique seront égales à c et π respectivement, alors qu'à droite leurs valeurs respectives seront de $c - dc$ et $\pi - d\pi$. En conséquence, une force effective $\Omega\, d\pi$, orientée suivant l'axe des x sollicitera la couche élémentaire, alors que toute particule présente dans la couche $\Omega\, dx$ sera exposée à l'action d'une force effective égale à

$$-\frac{\Omega\, d\pi}{\Omega c N_A\, dx} = -\frac{d\pi}{c N_A\, dx}. \tag{6.1}$$

Sous l'effet de la pression osmotique, les particules doivent migrer suivant l'axe des x à une vitesse ω déterminée par l'équation

$$\omega_{\mathrm{fr}}k = -\frac{d\pi}{c N_A\, dx}, \tag{6.2}$$

où $_{\mathrm{fr}}k$ = le coefficient de frottement interne.

Tout en supposant que les lois des gaz parfaits puissent s'étendre à la solution et en exprimant $d\pi$ par $RT\ dc$, on peut récrire l'équation (6.2) de la manière suivante :

$$\omega_{\mathrm{fr}} k = -\frac{RT}{cN_A} \cdot \frac{dc}{dx}. \qquad (6.3)$$

En un temps dt une quantité dn de particules passera par la section Ω :

$$dn = \omega \Omega c N_A\ dt \qquad (6.4)$$

ou, après l'élimination de ω,

$$dn = -\frac{RT}{_{\mathrm{fr}}k} \Omega \frac{dc}{dx} dt. \qquad (6.5)$$

En introduisant une quantité $\Delta = \frac{RT}{_{\mathrm{fr}}k}$, on peut écrire

$$dn = -\Delta \Omega \frac{dc}{dx} dt. \qquad (6.6)$$

L'équation (6.6) traduit la *première loi de Fick*. Le coefficient Δ, appelé habituellement *coefficient de diffusion*, a une dimension $cm^2 \cdot s^{-1}$ et montre la quantité de particules qui a diffusé en 1 s à travers une aire de section transversale de 1 cm^2 de la solution pour un gradient de concentration égal à l'unité.

La valeur approchée du coefficient de diffusion Δ peut être calculée en recourant à la relation de Stokes-Einstein

$$\Delta = \frac{\mathbf{k}T}{6\pi r \gamma},$$

où k = la constante de Boltzmann
r = le rayon des particules participant à la diffusion
γ = la viscosité de la solution considérée comme un milieu homogène
π = la pression osmotique

L'équation de Stokes-Einstein ne peut s'étendre aux solutions d'électrolytes que s'il s'agit seulement d'une évaluation approchée des coefficients de diffusion des ions. Les valeurs calculées peuvent être nettement différentes des valeurs effectives à cause de l'incertitude quant à l'importance du rayon de l'ion hydraté en déplacement et en raison de la présence de la charge ionique, ce qui provoque une polarisation du milieu environnant et, non seulement modifie la viscosité de celui-ci, mais aussi engendre des forces de freinage supplémentaires.

La déduction de la première loi de Fick implique que le gradient de concentration ne varie pas dans le temps et ne dépend pas de la valeur de x. La première loi de Fick se rapporte donc au phénomène de diffusion stationnaire. Pourtant, la diffusion ne se déroule pas

toujours, tant s'en faut, dans des conditions stationnaires. Ainsi, si le tube contient, dans sa partie de gauche, un solide susceptible de se dissoudre dans le liquide remplissant le tube, la concentration de la solution variera dans l'espace et dans le temps. Tout en augmentant, la concentration atteindra alors une valeur limite correspondant à la solubilité du corps, et le front de la solution saturée se déplacera de gauche à droite.

Une quantité de particules

$$dn = -\Delta\Omega \frac{dc}{dx} dt$$

pénétrera, en un temps dt, dans la couche élémentaire dx, et une quantité de particules égale à

$$dn' = -\Delta\Omega \left[\frac{dc}{dx} + \frac{d}{dx}\left(\frac{dc}{dx}\right) dx\right] dt$$

en sortira pendant le même temps dt, car les gradients de concentration aux limites de séparation de droite et de gauche de la couche élémentaire sont différents d'une quantité $\frac{d}{dx}\left(\frac{dc}{dx}\right) dx$. Il restera de ce fait, dans la couche élémentaire dx, une quantité de particules

$$dn - dn' = \Delta\Omega \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) dx\, dt,$$

mais

$$\frac{dn - dn'}{\Omega\, dx} = \frac{dn - dn'}{dV} = dc$$

et

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \Delta \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t. \tag{6.7}$$

L'équation (6.7) est une équation différentielle générale du phénomène de diffusion et une expression mathématique de la *seconde loi de Fick*.

6.1.2. EXTENSION DES LOIS DE FICK AUX SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

L'énoncé des lois de Fick ne stipule d'aucune façon la nature du soluté, aussi se prêtent-elles aisément à la description de la diffusion des électrolytes. C'est ainsi qu'en recourant à l'équation (6.3), on peut écrire respectivement pour la vitesse de diffusion des ions positifs ω_+ et des ions négatifs ω_-

$$\omega_+ = -\frac{RT}{\mathrm{fr}k_+c_+N_A} \cdot \frac{dc_+}{dx} \tag{6.8}$$

et

$$\omega_- = -\frac{RT}{\mathrm{fr}k_-c_-N_A} \cdot \frac{dc_-}{dx}. \tag{6.9}$$

Conformément à l'équation (4.13), on a

$$v_+^0 = \frac{z_+F}{\mathrm{fr}k_+N_A}$$

et

$$v_-^0 = \frac{z_-F}{\mathrm{fr}k_-N_A},$$

ce qui donne, compte tenu de (6.8) et (6.9), les expressions suivantes pour les vitesses de diffusion des ions

$$\omega_+ = -\frac{RTv_+^0}{z_+F}\cdot\frac{1}{c_+}\cdot\frac{dc_+}{dx} \tag{6.10}$$

et

$$\omega_- = -\frac{RTv_-^0}{z_-F}\cdot\frac{1}{c_-}\cdot\frac{dc_-}{dx}. \tag{6.11}$$

Les équations (6.6), (6.10) et (6.11) permettent de déduire le nombre d'ions-grammes positifs traversant par diffusion la section Ω pendant un temps dt, ce nombre étant égal à

$$dn_+ = \omega_+c_+\Omega\,dt = -\frac{RT}{z_+F}\,v_+^0\Omega\,\frac{dc_+}{dx}\,dt, \tag{6.12}$$

alors que le nombre d'ions-grammes négatifs sera égal à

$$dn_- = \omega_-c_-\Omega\,dt = -\frac{RT}{z_-F}\,v_-^0\Omega\,\frac{dc_-}{dx}\,dt. \tag{6.13}$$

Il ressort des expressions (6.12), (6.13) et (4.21) que

$$\Delta_+ = \frac{RT}{z_+F}\,v_+^0 = \frac{RT}{z_+F^2}\,\lambda_+^0 \tag{6.14}$$

et

$$\Delta_- = \frac{RT}{z_-F}\,v_-^0 = \frac{RT}{z_-F^2}\,\lambda_-^0, \tag{6.15}$$

où Δ_+ et Δ_- sont les coefficients de diffusion des cations et des anions, coefficients ayant la même dimension que le coefficient de diffusion Δ ($cm^2 \cdot s^{-1}$).

Les mobilités des cations et des anions ne sont généralement pas égales ($\lambda_+^0 \neq \lambda_-^0$) et partant leurs coefficients de diffusion ne le sont pas non plus: $\Delta_+ \neq \Delta_-$. C'est pourquoi, pour un même gradient de concentration, les vitesses de diffusion des ions positifs et négatifs sont différentes. Si l'on suppose qu'il existe une frontière entre deux solutions d'acide chlorhydrique dont les concentrations sont égales respectivement à c et $c - dc$, il passera par diffusion dans le sens de la solution diluée, pendant un certain temps, plus d'ions hydrogène que d'ions chlore, puisque $\lambda_{H^+}^0 > \lambda_{Cl^-}^0$. La conséquence en est l'apparition d'une différence de potentiels entre la solution concentrée et la solution diluée, cette dernière se trouvant

en l'occurrence chargée positivement *. La différence de potentiels ainsi apparue freinera la migration des ions hydrogène rapides et accélérera celle des ions chlore lents. Par suite de l'accroissement ultérieur du potentiel, les vitesses de migration des ions de charges contraires deviendront égales et la diffusion de l'électrolyte se déroulera comme celle des molécules non dissociées. La différence de potentiels stationnaire, survenant au sein de la solution et due à la différence des mobilités ioniques, est appelée *potentiel de diffusion* ψ_d.

La diffusion d'un électrolyte en solution apparaît donc comme le résultat de l'action de deux gradients: celui de concentration et celui de champ, lié au potentiel de diffusion. Pour cette raison, on peut écrire des équations pour la vitesse de migration des ions positifs et des ions négatifs respectivement:

$$\omega_+ = -\frac{RT}{z_+F}\cdot\frac{v_+^0}{c_+}\cdot\frac{dc_+}{dx} - v_+^0\frac{d\psi_d}{dx} \tag{6.16}$$

et

$$\omega_- = -\frac{RT}{z_-F}\cdot\frac{v_-^0}{c_-}\cdot\frac{dc_-}{dx} + v_-^0\frac{d\psi_d}{dx} \tag{6.17}$$

ou

$$\omega_+ = -\frac{v_+^0}{z_+F}\left(\frac{RT}{c_+}\cdot\frac{dc_+}{dx} + z_+F\frac{d\psi_d}{dx}\right) \tag{6.18}$$

et

$$\omega_- = -\frac{v_-^0}{z_-F}\left(\frac{RT}{c_-}\cdot\frac{dc_-}{dx} - z_-F\frac{d\psi_d}{dx}\right), \tag{6.19}$$

où $\frac{d\psi_d}{dx}$ est le gradient de champ correspondant au potentiel de diffusion ψ_d. Pour une diffusion stationnaire, les vitesses des cations et des anions sont égales: $\omega_+ = \omega_-$, à égalité des charges ioniques $z_+ = z_- = z$ et des concentrations $c_+ = c_- = c$, de sorte que

$$zF\frac{d\psi_d}{dx} = \frac{RT}{c}\cdot\frac{v_-^0 - v_+^0}{v_+^0 + v_-^0}\cdot\frac{dc}{dx}. \tag{6.20}$$

Etant donné que $\omega_+ = \omega_-$, la valeur de $zF\frac{d\psi_d}{dx}$ peut être substituée dans n'importe quelle équation traduisant la vitesse de migration des ions, notamment dans l'équation (6.17), et l'on obtiendra une expression pour la vitesse de mouvement de l'électrolyte dans son ensemble:

$$\omega = -\frac{v_+^0}{zF}\left(\frac{RT}{c}\cdot\frac{dc}{dx} + \frac{RT}{c}\cdot\frac{v_-^0 - v_+^0}{v_+^0 + v_-^0}\cdot\frac{dc}{dx}\right) \tag{6.21}$$

ou

$$\omega = -\frac{2v_+^0 v_-^0}{zF(v_+^0 + v_-^0)}\cdot\frac{RT}{c}\cdot\frac{dc}{dx}. \tag{6.22}$$

* Dans tous les cas la solution diluée acquerra la charge de l'ion le plus mobile.

Le nombre de moles participant à la diffusion est égal à

$$dn = \omega\Omega c dt$$

et partant

$$dn = -\frac{2v_+^0 v_-^0}{zF(v_+^0 + v_-^0)} RT\Omega \frac{dc}{dx} dt, \tag{6.23}$$

où

$$\frac{2v_+^0 v_-^0}{zF(v_+^0 + v_-^0)} RT = \Delta_{\acute{e}l} \tag{6.24}$$

est le *coefficient de diffusion d'un électrolyte binaire.*

La confrontation de l'équation traduisant le coefficient de diffusion d'un électrolyte $\Delta_{\acute{e}l}$ avec les formules obtenues antérieurement pour les coefficients de diffusion des ions positifs Δ_+ et des ions négatifs Δ_- permet d'exprimer le coefficient de diffusion de l'électrolyte par les coefficients de diffusion des ions qui le constituent. Pour les électrolytes binaires

$$\Delta_{\acute{e}l} = \frac{2\Delta_+\Delta_-}{\Delta_+ + \Delta_-}, \tag{6.25}$$

et pour les électrolytes de tous types

$$\Delta_{\acute{e}l} = \frac{(z_+ + |z_-|)\Delta_+\Delta_-}{z_+\Delta_+ + |z_-|\Delta_-}. \tag{6.26}$$

Lors du calcul du coefficient de diffusion pour les ions d'une i-ième espèce — Δ_i — on peut recourir aux formules suivantes:

$$\Delta_i = 8{,}96 \cdot 10^{-10} T \frac{\lambda_i^0}{z_i}, \quad \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \tag{6.27}$$

ou

$$\Delta_i = 7{,}74 \cdot 10^{-5} T \frac{\lambda_i^0}{z_i}, \quad \text{cm}^2 \cdot \text{jours}^{-1}. \tag{6.28}$$

Quelques-unes des valeurs des coefficients de diffusion pour certains ions, calculées d'après l'équation (6.27), sont portées dans le *Tableau 29.*

Tableau 29

Coefficients de diffusion de certains ions (à 25 °C)

Ion	$\Delta_+ \cdot 10^5$, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Ion	$\Delta_- \cdot 10^5$, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
H^+	9,34	OH^-	5,23
Li^+	1,04	Cl^-	2,03
Na^+	1,35	CH_3COO^-	1,09
K^+	1,98	SO_4^{2-}	1,08
Pb^{2+}	0,98	CrO_4^{2-}	1,07
Cu^{2+}	0,72		
Ni^{2+}	0,69		
Zn^{2+}	0,72		

Il est pratique de calculer le coefficient de diffusion d'un électrolyte mono-monovalent d'après la formule

$$\Delta_{\text{él}} = 0{,}154 \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} T, \text{ cm}^2 \cdot \text{jours}^{-1}, \tag{6.29}$$

déduite à partir de l'équation (6.24) en substituant dans cette équation les valeurs numériques des grandeurs constantes à leurs symboles et en utilisant les jours (24 heures) comme unité de temps.

Le *Tableau 30* indique les valeurs des coefficients de diffusion d'électrolytes mono-monovalents, expérimentales et calculées d'après l'équation (6.29). En procédant aux calculs on supposait que

Tableau 30

Coefficients de diffusion d'électrolytes mono-monovalents (à 18 °C)

Electrolyte	$\Delta_{\text{él}}$ (expér.)	$\Delta_{\text{él}}$ (théor.)
LiCl	1,000	0,949
NaCl	1,170	1,173
KCl	1,466	1,460
KOH	1,903	2,109
HCl	2,324	2,431
CH_3COOH	0,930	1,368

le degré de dissociation des électrolytes est égal à l'unité. La convergence des valeurs calculées et expérimentales est suffisamment bonne; l'acide acétique constitue la seule exception, ce qui s'explique par son faible degré de dissociation.

6.2. Nature de l'interaction ions-ions intervenant dans la diffusion des électrolytes

Les valeurs des coefficients de diffusion, citées plus haut, se rapportent aux solutions d'électrolytes infiniment diluées et sont donc des coefficients de diffusion « parfaits ». Les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion ne restent pas inchangées avec la variation de la concentration mais, en règle générale, accusent un décroissement avec l'élévation de cette dernière. Les données caractérisant la relation entre $\Delta_{\text{él}}$ et la concentration pour un certain nombre d'électrolytes sont résumées dans le *Tableau 31*. Pour la plupart des électrolytes, la variation du coefficient de diffusion $\Delta_{\text{él}}$ avec la concentration est traduite par des courbes possédant un minimum.

Tableau 31

Relation entre les coefficients de diffusion et la concentration (à 25 °C)

Electrolyte	Coefficients de diffusion à une concentration de (en moles par 1000 g de solvant)								
	0,000	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	4,0
HCl	3,339	—	—	—	—	—	—	—	5,77
LiCl	1,368	1,345	1,323	1,312	1,280	1,267	1,278	1,302	—
$CaCl_2$	1,336	1,240	1,179	—	1,121	1,110	1,140	1,203	—
$(NH_4)_2SO_4$	1,527	—	—	—	0,802	0,825	0,938	1,011	1,135
$ZnSO_4$	0,849	0,748	0,705	—	—	—	—	—	—
$LaCl_3$	1,244	1,175	1,105	—	—	—	—	—	—

La relation entre le coefficient de diffusion et la concentration de l'électrolyte a pour cause les forces d'interaction se manifestant entre les ions participant à la diffusion, les phénomènes d'hydratation intervenant dans l'électrolyte et l'augmentation (ou la diminution) de la viscosité de la solution. Aucun de ces effets n'a été pris en considération par la théorie de la diffusion des électrolytes due à Nernst, sur laquelle sont fondées toutes les équations citées plus haut.

En procédant à l'étude de l'influence qu'exercent les forces d'interaction entre ions sur la diffusion des électrolytes, il faut tenir compte de la spécificité du phénomène de diffusion. La diffusion diffère de la conductibilité électrique par le fait qu'au cours de la diffusion la migration des cations et des anions s'effectue dans un même sens, tandis que sous l'effet d'un courant électrique les ions positifs et négatifs se déplacent dans des sens opposés. En outre, dès qu'un état stationnaire est atteint, la totalité des ions d'un électrolyte donné diffusent à une même vitesse, alors que sous l'effet d'un courant électrique ils se déplacent indépendamment les uns des autres et à des vitesses différentes. De ce fait, les forces d'électrophorèse et les forces de relaxation, liées à l'existence de l'atmosphère ionique, doivent se manifester lors de la diffusion des électrolytes d'une autre façon que dans le cas de la conductibilité électrique. Dans une solution en équilibre, les ions sont animés d'un mouvement désordonné pendant lequel l'ion central et les ions entrant dans la composition de son atmosphère ionique sont susceptibles de se déplacer tant dans un même sens que dans les sens contraires. Si l'on considère la diffusion comme un phénomène entraînant des écarts peu importants à l'état d'équilibre, il faudra considérer qu'une des forces mobiles est constituée non point, comme le veut la théorie de Nernst, par le gradient de pression osmotique mais par la différence des potentiels chimiques réels. Une autre

force devra être identifiée, comme dans la théorie de Nernst, au champ électrique créé lors de la migration des ions portant des charges contraires et se déplaçant à des vitesses initiales différentes. La nécessité de recourir aux potentiels chimiques réels nous incite à introduire dans les équations de la diffusion les coefficients d'activité des ions constituant l'électrolyte. Le coefficient de diffusion en solution réelle Δ est lié au coefficient de diffusion de Nernst Δ^0 par une relation

$$\Delta = \Delta^0 \left(1 + \frac{d \ln_c f_\pm}{d \ln c}\right). \tag{6.30}$$

L'équation (6.30) peut être déduite de la manière suivante. Conformément à (6.6),

$$\frac{dn}{dt} = -\Delta^0 \Omega \frac{dc}{dx}$$

ou

$$\frac{dn}{dt} = -\Delta^0 \Omega \frac{c}{c} \cdot \frac{dc}{dx} = -\Delta \Omega c \frac{d \ln c}{dx},$$

où le coefficient de diffusion est symbolisé Δ^0, puisqu'il se rapporte à une solution infiniment diluée, c.-à-d. à une solution idéale.

Dans le cas des solutions réelles, la dérivée $\frac{d \ln c}{dx}$ doit être remplacée par $\frac{d \ln a}{dx}$, de sorte qu'on a

$$\frac{dn}{dt} = -\Delta \Omega c \frac{d \ln a}{dx},$$

où Δ est le coefficient de diffusion en solution réelle à une concentration donnée c.

Etant donné que

$$d \ln a = d \ln c + d \ln f,$$

on a

$$\frac{dn}{dx} = -\Delta \Omega c \left(\frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dx} + \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dx}\right) =$$

$$= -\Delta \Omega \left(\frac{dc}{dx} + \frac{c}{f} \cdot \frac{df}{dc} \cdot \frac{dc}{dx}\right) =$$

$$= -\Delta \Omega \frac{dc}{dx} \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln c}\right).$$

La confrontation de cette équation avec l'équation (6.6) qui a trait aux solutions idéales conduit à l'équation (6.30).

L'équation (6.30) s'accorde d'une façon satisfaisante avec l'expérience en ce qui concerne les solutions diluées, surtout celles des électrolytes à faible charge. Quand on passe aux solutions plus concentrées et aux électrolytes à forte charge, la convergence de cette

équation avec les données expérimentales se trouve compromise. Un meilleur accord de la théorie avec l'expérience peut être obtenu si l'on prend en considération les facteurs suivants: a) les effets d'électrophorèse et de relaxation modifiés; b) l'entraînement de molécules d'eau par les ions en cours de diffusion; c) le déplacement de molécules d'eau dans un sens contraire à celui de la diffusion; d) variation de viscosité de la solution avec la concentration.

La différence entre le phénomène de diffusion et les phénomènes de conductibilité électrique et l'état équilibré de l'électrolyte doit donc se manifester dans la nature de l'interaction interionique qui lui est propre. Pour cette raison, il serait erroné, en étudiant la diffusion, d'utiliser comme facteur de correction le coefficient d'activité f ou le coefficient de conductibilité f_λ. Ici il est nécessaire d'introduire un coefficient spécial f_d qui tient compte des forces d'interaction interionique mises en jeu justement lors de la diffusion. On peut l'appeler *coefficient de diffusion* et le déduire à partir de l'équation

$$\Delta = \Delta^0 f_d. \tag{6.31}$$

Il convient de calculer la valeur de f_d en gardant présente à l'esprit la spécificité des phénomènes de diffusion. Comme il a déjà été signalé, lors de la diffusion des solutions électrolytiques les ions constituant l'électrolyte se déplacent dans un sens commun à eux tous, et cela à une même vitesse dès le moment où s'établit le régime de diffusion. De cette manière, les ions de signes contraires perdent dans une mesure considérable les caractères individuels de migration qui leur sont propres dans une solution en équilibre et persistent en cas de passage d'un courant électrique à travers les solutions. La perte de l'aptitude au déplacement indépendant par les ions équivaut dans une certaine mesure à la formation de paires ioniques ou de complexes ioniques ayant une structure plus évoluée. La notion de paires ioniques est généralement employée quand on étudie les propriétés des électrolytes dans le domaine des hautes concentrations. Elle ne s'étend pas au domaine des solutions diluées où le comportement des électrolytes se prête à une description satisfaisante sur la base des théories de l'atmosphère ionique dues à Debye et Hückel. Toutefois, en cas de diffusion des électrolytes, lorsque l'ion central et l'atmosphère ionique se déplacent dans un même sens, on peut considérer le système ion central-atmosphère ionique comme un cas particulier du doublet ionique où la distance entre les ions est égale au rayon de l'atmosphère ionique $1/\chi$. L'atmosphère ionique est alors identifiée à une particule disposée à la distance indiquée de l'ion central, se déplaçant avec lui dans le sens de la diffusion et possédant une charge de signe contraire et d'une valeur absolue égale à celle de l'ion central. En s'inspirant des concepts sur des paires ioniques, Kirianov (1961) a examiné la relation entre le coefficient de diffusion et la concentration de la solution. A l'issue de quelques

simplifications, l'équation fondamentale qu'il a déduite peut être écrite sous la forme suivante :

$$\Delta = \Delta^0 (1 - A \sqrt{c} + Bc), \qquad (6.32)$$

où c = la concentration molaire
A et B = des coefficients complexes, A dépendant de la charge ionique, de la constante diélectrique de la solution et de sa température, et B, par surcroît, de la distance séparant les ions dans le doublet ionique.

L'équation (6.32) n'a pas été vérifiée quantitativement, mais elle traduit fidèlement le caractère de la variation du coefficient de diffusion avec la concentration et permet de construire une courbe Δ-c dont l'allure coïncide avec les résultats chiffrés des données expérimentales.

6.3. Potentiel de diffusion

6.3.1. INTERPRÉTATION THERMODYNAMIQUE DES POTENTIELS DE DIFFUSION

Un potentiel de diffusion survient dans le cas où les mobilités des ions constituant l'électrolyte sont inégales et il y a dans la solution un gradient de concentration. Le potentiel de diffusion ne saurait être considéré comme équilibré, bien que sa valeur, dans les conditions d'une diffusion stationnaire, puisse rester invariée durant un temps prolongé. Le potentiel de diffusion, comme le phénomène de diffusion dans son ensemble, correspond à un écart peu important à l'état d'équilibre, aussi son interprétation thermodynamique est-elle parfaitement concevable.

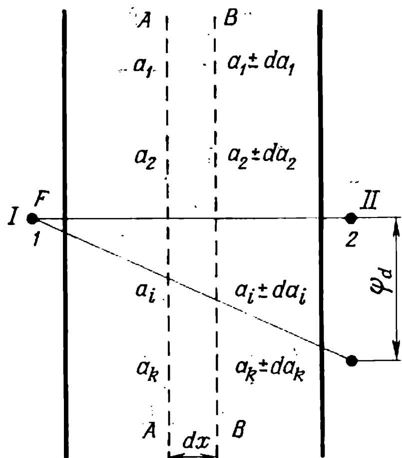


Fig. 20. Le cas le plus général de contact de deux solutions, conduisant à l'apparition de potentiels de diffusion (schéma)

Dans le cas le plus fréquent, un potentiel de diffusion survient à l'endroit de contact de deux solutions I et II qui diffèrent l'une de l'autre aussi bien quantitativement que qualitativement (fig. 20). A la frontière de ces solutions il existe une certaine couche de transition où la composition varie de celle de la solution I à celle de la solution II ou *vice versa*. Dans cette même couche transitoire est aussi localisé le potentiel de diffusion. La structure de la couche

de transition, de même que la loi régissant la variation de composition, sont inconnues. Il est pourtant possible de prétendre que si l'on délimite mentalement, à l'intérieur de cette couche, une couche élémentaire d'une épaisseur dx, ayant des frontières AA et BB, et que l'on suppose qu'à gauche de la frontière AA les activités des particules présentes seront a_1, a_2, a_i et a_k, elles seront différentes de ces valeurs, à droite de la frontière BB, d'une quantité infiniment petite. Si l'on fait passer à travers le système ainsi choisi 1 faraday d'électricité, d'une façon réversible et isotherme, il en résultera, du fait du déplacement des ions, une variation de composition du système et, par voie de conséquence, du potentiel thermodynamique. Soit une variation de celui-ci, correspondant à une grandeur dG exprimable par les potentiels chimiques:

$$dG = \sum m_i d\mu_i.$$

Etant donné que

$$d\mu_i = RTd \ln a_i,$$

on a

$$dG = RT \sum m_i d \ln a_i. \tag{6.33}$$

Si la fraction de courant transportée par une espèce ionique donnée est égale à t_i, le rapport t_i/z_i sera égal au nombre de molécules-grammes du corps transféré

$$m_i = \frac{t_i}{z_i},$$

d'où l'on tire, en se guidant sur l'équation (6.33),

$$dG = RT \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i. \tag{6.34}$$

D'autre part, la variation du potentiel thermodynamique correspond ici au travail électrique

$$dG = -Fd\psi_d, \tag{6.35}$$

où ψ_d est le potentiel de diffusion. En substituant à dG figurant dans l'équation (6.34) sa valeur tirée de (6.35) et en résolvant l'équation ainsi obtenue par rapport à ψ_d, on peut obtenir, à l'issue de l'intégration, l'expression générale suivante pour la valeur du potentiel de diffusion entre les solutions I et II:

$$\psi_d = -\frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i. \tag{6.36}$$

6.3.2. THÉORIES DE PLANCK ET DE HENDERSON

L'équation (6.36) comporte les activités des ions individuels impossibles à déterminer thermodynamiquement, aussi l'évaluation des potentiels de diffusion par voie thermodynamique constitue-t-elle un problème insoluble. Le calcul de ψ_d est possible si l'on part de suppositions bien définies sur la structure de la couche de transition, sur le caractère de la variation dans cette couche de l'activité et de la mobilité des ions, etc. La première solution de ce genre de l'équation (6.36) fut proposée par Planck (1890). Il admit, premièrement, que les mobilités ioniques ne dépendent pas de la concentration et que les propriétés du solvant ne varient pas en passant de la solution *I* à la solution *II* et, deuxièmement, que les ions diffusent à l'intérieur d'un espace strictement délimité, des deux côtés duquel se trouvent les solutions *I* et *II* inchangées. Tel est le cas si deux solutions différentes coulent parallèlement l'une à l'autre, baignant des deux côtés un mince diaphragme de verre. Il est également à noter que la notion d'activité n'étant pas encore introduite à l'époque dans la thermodynamique, la théorie de Planck correspond au cas où les activités et les concentrations sont égales : $a_i = c_i$. Tout ceci étant admis, on peut obtenir une équation du potentiel de diffusion

$$\psi_d = \frac{RT}{F} \ln \xi, \tag{6.37}$$

où ξ est une certaine fonction transcendante ; on la trouve à partir de la relation

$$\frac{\sum\limits_{+} \lambda_i'' c_i'' \xi - \sum\limits_{+} \lambda_i' c_i'}{\sum\limits_{-} \lambda_i'' c_i'' - \sum\limits_{-} \lambda_i' c_i' \xi} = \frac{\ln \dfrac{\sum c_i''}{\sum c_i'} - \ln \xi}{\ln \dfrac{\sum c_i''}{\sum c_i'} + \ln \xi} \cdot \frac{\sum c_i'' \xi - \sum c_i'}{\sum c_i'' - \sum c_i' \xi} \tag{6.38}$$

par itération, c.-à-d. par sélection des valeurs de ξ satisfaisant le mieux à l'égalité du premier et du second membre de l'équation (6.38) ; dans celle-ci, un trait indique l'appartenance à la solution *I*, deux traits, à la solution *II*.

Une deuxième méthode de détermination de ψ_d fut mise au point (1907) par Henderson. Tout en gardant les principales suppositions de Planck, Henderson considérait que dans la couche de transition la composition varie progressivement de la solution *I* à la solution *II*. Pour cette raison, à tout point de la solution la composition en pourra être traduite par une somme $(1 - x)\, I + xII$, où $(1 - x)$ est la proportion de la solution *I* dans la composition résultante, et x, la proportion de la solution *II*. Dans la direction allant de gauche à droite, à partir du point *1* jusqu'au point *2*,

la valeur de x varie de zéro à l'unité. A ce modèle de la couche de transition correspond l'équation suivante du potentiel de diffusion :

$$\psi_d = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\sum \frac{\lambda_i}{z_i}(c_i'' - c_i')}{\sum \lambda_i (c_i'' - c_i')} \ln \frac{\sum \lambda_i c_i'}{\sum \lambda_i c_i''}. \qquad (6.39)$$

Ici encore, un trait se rapporte à la solution *I* et deux traits à la solution *II*. Les charges z_i à introduire dans l'équation (6.39) doivent être prises avec le signe qu'a la charge de l'ion considéré.

En plus de ces deux méthodes de calcul des potentiels de diffusion, on en a proposé d'autres, mais celle de Henderson reste jusqu'à présent la mieux adaptée.

En raison de leur complexité considérable, les équations (6.38) et (6.39) ne sont pas, en règle générale, mises en œuvre sous leur forme complète. En outre, ce sont des cas particuliers simples qui revêtent le plus grand intérêt au point de vue pratique. Envisageons deux exemples de ce type.

1° Solutions d'un seul et même électrolyte MA mais de concentrations différentes c_1 et c_2. Dans ce cas particulier, les équations de Planck et de Henderson se voient simplifier jusqu'à

$$\psi_d = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_-^0 - \lambda_+^0}{\lambda_-^0 + \lambda_+^0} \ln \frac{c'}{c''}. \qquad (6.40)$$

Si l'on substitue les activités aux concentrations, l'équation (6.40) deviendra valable également pour les solutions concentrées. Dans ce cas,

$$\psi_d = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \ln \frac{a'}{a''}, \qquad (6.41)$$

où les mobilités ioniques λ_- et λ_+ doivent correspondre à leurs activités dans les solutions *I* et *II*.

2° Solutions de deux électrolytes divers possédant un ion commun (notamment du type (M'A et M"A), les concentrations des électrolytes étant égales : $c' = c''$. Les formules de Planck et de Henderson sont mises en l'occurrence sous la forme

$$\psi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_+^{0\prime} + \lambda_-^0}{\lambda_+^{0\prime\prime} + \lambda_-^0}. \qquad (6.42)$$

Au lieu de (6.42) et compte tenu de ce que $\lambda_+^0 + \lambda_-^0 = \lambda_0$, on peut écrire

$$\psi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_0'}{\lambda_0''}. \qquad (6.43)$$

6.3.3. DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVES AUX POTENTIELS DE DIFFUSION

Des valeurs de potentiels de diffusion, expérimentales et calculées d'après l'équation (6.43), sont portées dans le *Tableau 32*. Les valeurs maximales des potentiels de diffusion sont constatées dans les cas où l'une des solutions est un acide. Ce fait devient compréhensible si l'on se souvient que la mobilité des ions hydrogène présents dans les solutions d'acides (dans une solution de chlorure d'hydrogène en l'occurrence) est nettement supérieure à celle de tous les autres ions. Le *Tableau 32* fait ressortir que la divergence entre les valeurs expérimentales et calculées des potentiels de diffusion, si peu importante qu'elle soit, atteint tout de même plusieurs millièmes de volt et dépasse en valeur les erreurs éventuelles de l'expérience. Pour cette raison, il n'est pas recommandé de recourir aux équations (6.40) et (6.43) ainsi qu'à l'équation générale (6.39) lorsqu'il s'agit de calculs précis des potentiels de diffusion.

Tableau 32

Confrontation des valeurs expérimentales et calculées des potentiels de diffusion

Frontière	$c_1 = c_2$	$\psi_d \cdot 10^{-3}$, V	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
HCl-KCl	0,1	26,8	28,5
HCl-KCl	0,01	25,7	27,5
HCl-NaCl	0,1	33,1	33,4
HCl-NaCl	0,01	33,1	32,0
HCl-LiCl	0,1	34,9	36,1
HCl-LiCl	0,01	33,8	34,6
NaCl-LiCl	0,01	8,8	7,6
KCl-LiCl	0,01	8,2	7,1

On a proposé des méthodes permettant d'abaisser le potentiel de diffusion à la limite de séparation de deux solutions différentes et de réduire par là l'incertitude influençant la valeur de la f.é.m. Une de ces méthodes, *méthode du pont salin*, consiste à interposer entre deux solutions une solution concentrée intermédiaire d'un électrolyte dont les cations et les anions ont des mobilités proches. La limite de séparation entre deux solutions est ainsi remplacée par deux frontières ; à chacune de ces frontières le potentiel de diffusion est inférieur à celui de la limite de séparation primitive. En plus, les potentiels de diffusion aux deux frontières s'avèrent souvent être de signes contraires, la conséquence en étant que la valeur globale du potentiel de diffusion se voit baisser. En qualité de ponts

salins on utilise les solutions de chlorure de potassium ou de nitrate d'ammonium dans lesquelles (v. *Tableau 24*) les mobilités des cations et des anions diffèrent peu les unes des autres. Etant donné que l'on ne parvient pas à supprimer totalement par cette méthode les potentiels de diffusion, on est amené à créer, pour les déterminations exigeant une précision particulière, des systèmes où la limite de séparation entre deux solutions différentes n'existe pas. On exclut par là l'éventualité même des potentiels de diffusion.

La valeur absolue des potentiels de diffusion (v. *Tableau 32*) est peu élevée et ne dépasse pas quelques centièmes de volt. Pour cette raison, les potentiels de diffusion, en règle générale, ne sont pas pris en considération en électrochimique technique. Il est vrai que parfois, notamment dans le cas de l'électrolyse industrielle de l'eau, on prend des mesures visant à les abaisser en vue de réduire l'absorption d'énergie électrique.

Il y a lieu de croire que les potentiels de diffusion, tout comme les potentiels aux membranes dont l'étude fait l'objet de la chimie colloïdale, jouent un rôle important dans l'activité vitale des animaux et des végétaux.

PARTIE III

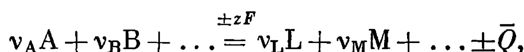
ÉQUILIBRE AUX ÉLECTRODES

CHAPITRE VII

POTENTIELS D'ÉLECTRODE ÉQUILIBRÉS

7.1. Expression thermodynamique pour le potentiel d'électrode équilibré

Si un système électrochimique est le siège d'une réaction réversible et isotherme



$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots \overset{\pm zF}{=} \nu_L L + \nu_M M + \ldots \pm \bar{Q},$$

la variation du potentiel thermodynamique G correspondra, à constance de pression, à l'énergie électrique du système

$$-\Delta G_{T,\,P} = zFE_{T,\,P}$$

et la f.é.m. réversible du système est définie comme

$$E_{T,\,P} = -\frac{\Delta G_{T,\,P}}{zF}. \qquad (7.1)$$

D'autre part, en vertu de l'équation (1.43), on a

$$\Delta G = \sum \mu_i \nu_i,$$

où ν_i est un coefficient stœchiométrique se rapportant à un constituant possédant un potentiel chimique μ_i ; on admet ici que les valeurs de ν_i sont négatives pour les corps de départ et positives pour les produits de la réaction. Etant donné que selon l'équation (2.27)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

on peut écrire, au lieu de (1.43),

$$\Delta G = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \nu_i \ln a_i$$

ou bien, compte tenu des signes de ν_i,

$$\Delta G = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \ldots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \ldots}, \qquad (7.2)$$

où l'on attribue en l'occurrence une valeur positive à tous les coefficients stœchiométriques ν_i dans le terme logarithmique. Lorsque les activités de toutes les substances intervenant dans la réaction sont égales à l'unité, autrement dit, si pour n'importe laquelle d'entre elles $a_i = 1$, ou bien lorsque $a_i \neq 1$, mais

$$\frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \ldots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \ldots} = 1,$$

on aura

$$\Delta G = \Delta G^0 = \sum \mu_i^0 \nu_i = RT \ln K,$$

où ΔG^0 = la variation standard du potentiel thermodynamique
K = la constante d'équilibre d'une réaction chimique donnée pour une température et une pression déterminées.

Les valeurs de ΔG^0 et K ont en l'occurrence le même sens que dans l'équation connue de l'isotherme d'une réaction chimique

$$\Delta G = RT \ln K + RT \ln \prod a_i^{\nu_i}. \qquad (7.3)$$

En partant des équations (7.1) et (7.2), on peut écrire

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \ldots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \ldots}, \qquad (7.4)$$

Il ressort de (7.4) que lorsque soit $a_i = 1$ pour chaque constituant, soit l'expression logarithmique dans le second terme du deuxième membre de l'équation est égale à l'unité, on a

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln K. \qquad (7.5)$$

Cette valeur de la f.é.m., correspondant à la constante d'équilibre de la réaction électrochimique génératrice de courant, est symbolisée par E^0 et appelée *f.é.m. standard d'un système électrochimique*. La f.é.m. de tout système électrochimique en équilibre est donc fonction de la f.é.m. standard et des activités qu'ont les entités intervenant dans la réaction chimique. En utilisant les logarithmes népériens, on décrit la force électromotrice par l'équation

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \ldots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \ldots} \qquad (7.6)$$

ou, en utilisant les logarithmes décimaux, par l'équation

$$E = E^0 + 2{,}303 \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \ldots}{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \ldots}. \qquad (7.7)$$

La valeur du facteur prélogarithmique dans l'équation (7.7), de même que dans l'équation (7.6), est une fonction linéaire de la température. Elle peut être calculée pour toute température d'après la formule

$$\frac{0{,}000198}{z} T. \tag{7.8}$$

Les valeurs du facteur, 2,303 RT/F dans l'équation (7.7), facteur désigné dans la suite par b^0, sont présentées dans le *Tableau 33* qui

Tableau 33

Valeurs du facteur $b^0 = 2{,}303\ RT/F$ pour des températures variées *

$t°$, C	b^0	$t°$, C	b^0
−50	0,0443	+30	0,0601
±0	0,0542	+40	0,0621
+10	0,0552	+60	0,0661
+20	0,0578	+100	0,0740
+25	0,0592	+150	0,0840

* La température de 25 °C est adoptée comme température standard. La plupart des diverses caractéristiques électrochimiques sont déterminées à cette température.

englobe les températures allant de −50 à +150 °C. Pour la température ambiante (18 à 22 °C) la valeur de b^0 peut, avec suffisamment de précision, être posée égale à 0,06 V.

Les équations (7.4) et (7.6) sont indéterminées dans ce sens qu'il n'est pas toujours possible d'établir avec certitude quelles substances intervenant dans la réaction doivent être considérées comme corps de départ et quelles substances sont des produits de cette réaction. Pour cette raison, si l'on n'introduit pas de conditions supplémentaires, les valeurs de la f.é.m. dans un seul et même système électrochimique risquent d'avoir des signes opposés suivant l'ordre d'enregistrement de l'équation de la réaction. A l'heure actuelle, ces conditions supplémentaires sont mises au point et recommandées par l'Union internationale de Chimie pure et appliquée (U.I.C.P.A.); leur sens sera plus clair dès que l'on prendra connaissance de la notion de *potentiel d'une électrode individuelle* ou *potentiel d'électrode*.

L'une des particularités principales d'un système électrochimique réside en ce que les entités intervenant dans la réaction ayant pour siège le système en question sont séparées dans l'espace. De ce fait, la réaction globale génératrice de courant se voit en l'occurrence scinder en deux demi-réactions dont chacune s'effectue à une électro-

de. De ce fait, la f.é.m. du système électrochimique, en tant que traduction de la variation de son énergie chimique au cours de la réaction globale, doit elle aussi se présenter sous la forme d'une somme de deux potentiels d'électrode. Chacun d'eux correspond à la variation de l'énergie chimique survenant lors du déroulement d'une réaction particulière à l'électrode. On a donc

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \tag{7.9}$$

où ε_1 et ε_2 = les potentiels d'électrode.

Si la première électrode est le siège d'une demi-réaction



$$\nu_A A + \ldots \overset{\pm zF}{=} \nu_L L, \tag{7.10}$$

et la seconde, de la demi-réaction



$$\nu_B B + \ldots \overset{\pm zF}{=} \nu_M M, \tag{7.11}$$

on pourra écrire, au lieu de l'expression (7.7),

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_1^0 + \frac{b^0}{z} \lg \frac{a_A^{\nu_A}}{a_L^{\nu_L}} + \varepsilon_2^0 + \frac{b^0}{z} \lg \frac{a_B^{\nu_B}}{a_M^{\nu_M}}, \tag{7.12}$$

où ε_1^0 et ε_2^0 = les potentiels standard d'électrode. En plus,

$$\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 = E^0. \tag{7.13}$$

Les équations (7.7) et (7.12) font ressortir que l'expression pour le potentiel d'électrode revêt le même aspect que l'équation thermodynamique générale pour la f.é.m. du système électrochimique :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} \ldots}{a_L^{\nu_L} \ldots}, \tag{7.14}$$

à cette seule différence près qu'elle comporte les activités des corps intervenant dans la réaction considérée à l'électrode. Le potentiel standard d'électrode correspond au potentiel de l'électrode réversible dans les cas où l'activité de chaque participant de la réaction à l'électrode est égale à l'unité, soit $a_i = 1$, ou bien lorsque $a_i \neq 1$ mais le produit des activités de tous les corps réagissants égale l'unité.

On ne peut déterminer par voie expérimentale que la valeur globale de E ou de E^0, c.-à-d. la somme des potentiels d'électrode ε_1 et ε_2 ou ε_1^0 et ε_2^0 mais non le potentiel de chaque électrode. On peut attribuer n'importe quelle valeur aux quantités ε_1 et ε_2 à condition que leur somme satisfasse à l'équation (7.9). Afin de remédier à l'incertitude sur les valeurs de ε, il est nécessaire d'admettre une condition supplémentaire.

Cette condition consiste généralement à poser le potentiel d'une électrode quelconque égal à zéro et à rapporter à celui-ci les valeurs des potentiels de toutes les autres électrodes. Les potentiels d'électrode seront alors traduits par une certaine échelle conventionnelle et leurs valeurs seront tributaires de la nature de l'électrode choisie comme l'origine de l'échelle. Nernst a proposé de prendre pour ce zéro de potentiel le potentiel de l'électrode à hydrogène dont les ions hydrogène ont, en solution, une concentration égale à l'unité et l'hydrogène gazeux a une pression de 1 atm. Cette échelle conventionnelle des potentiels s'appelle *échelle d'hydrogène*. Ostwald a énoncé une autre idée: considérer comme l'origine de l'échelle le potentiel de l'électrode à mercure mise en présence d'une ambiance dans laquelle sa charge, relativement à la solution, est nulle. Tout en supposant que dans ce cas non seulement la charge mais aussi le potentiel de l'électrode à mercure soient égaux à zéro, Ostwald a donné à son échelle le nom d'*échelle absolue des potentiels*. Aujourd'hui, on utilise principalement une échelle d'hydrogène conventionnelle, dans laquelle, à toute température, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène est considéré comme étant nul. Cette échelle est différente de celle de Nernst (échelle d'hydrogène précitée) par le fait qu'une activité et une fugacité égales à l'unité y sont substituées à une concentration et une pression unitaires. Cette condition permet de déterminer à toute température les potentiels d'électrode mesurés à l'échelle d'hydrogène. Une comparaison directe de ces derniers entre eux s'avère pourtant impossible, étant donné qu'à chaque température le potentiel de l'électrode à hydrogène peut avoir une valeur nouvelle, autrement dit que le zéro de potentiel conventionnel ne sera pas le même aux différentes températures.

Dans certains cas, notamment en polarographie, les potentiels sont rapportés à une électrode normale au calomel, mais on peut aisément les convertir en les valeurs rapportées à l'échelle d'hydrogène.

7.2. Convention internationale sur la force électromotrice et le potentiel d'électrode

La mise en pratique de l'échelle d'hydrogène a permis d'attribuer aux potentiels de différentes électrodes des valeurs numériques déterminées, ce qui a rendu possible leur comparaison. Toutefois, elle n'a pas dissipé l'incertitude en ce qui concerne l'emploi des équations (7.7) et (7.14) traduisant le potentiel d'électrode et n'a pas contribué à résoudre le problème consistant à déterminer quelles substances doivent être considérées comme des corps de départ ou, inversement, des produits de la réaction. Cette incertitude a eu pour conséquence qu'en Amérique, durant une certaine période, les signes des potentiels d'électrode étaient contraires à ceux adoptés en Europe

(bien que les valeurs absolues des potentiels d'électrode fussent, bien sûr, les mêmes dans les deux cas). Dans le but d'unifier le système de signes des potentiels d'électrode, l'U.I.C.P.A. a adopté (Stockholm, 1953) une Convention de signe européenne, dans laquelle on conseille à tous les pays et continents d'utiliser un système de signes européen. L'adoption de la Convention est liée à l'application de certaines règles stipulant la notation des parties constituantes du système électrochimique, de la réaction électrochimique globale et des demi-réactions se produisant aux électrodes. Tout système électrochimique s'écrit aujourd'hui de la manière suivante : 1° la matière de l'une des deux électrodes qui le constituent, 2° la solution entourant celle-ci, 3° la solution en contact avec la seconde électrode et 4° la matière de cette dernière. Cette représentation schématique prévoit la séparation de l'électrode d'avec la solution par un trait vertical et celle des différentes solutions par un double trait vertical plein dans le cas où le potentiel de diffusion entre elles est totalement supprimé, et par un trait vertical en pointillé s'il subsiste. Lorsqu'une électrode (ou une solution) contiennent plusieurs corps différents, on les énumère en séparant par une virgule, et ensuite, suivant la nature de la limite de séparation, on met entre les solutions soit une ligne verticale en pointillé, soit deux lignes verticales pleines.

Ainsi, la notation schématique suivante :



$$\mathrm{Pt,\ H_2 \mid HCl \parallel CuSO_4 \mid Cu} \qquad (7.15)$$

correspond à un système électrochimique composé d'une électrode à hydrogène plongée dans une solution d'acide chlorhydrique et de cuivre métallique plongé dans une solution de sulfate cuivrique ; le potentiel de diffusion à la limite de séparation des deux solutions est totalement supprimé dans ce système. L'électrode à hydrogène se présente sous la forme d'une plaque métallique (en général à une surface développée), baignée par de l'hydrogène gazeux et plongée dans une solution contenant des ions hydrogène. Au lieu des composés présents dans les solutions, on peut se borner à écrire les ions déterminant le potentiel. Le schéma (7.15) peut alors s'écrire



$$\mathrm{Pt,\ H_2 | H^+ \parallel Cu^{2+} | Cu} \qquad (7.16)$$

puisque le potentiel de l'électrode de gauche dépend de la concentration en ions hydrogène, et le potentiel de l'électrode de droite, de la concentration en ions cuivre.

La f.é.m. du système est égale au potentiel de l'électrode de droite à condition que le potentiel de l'électrode de gauche soit posé égal à zéro. Le potentiel d'électrode, c'est la f.é.m. d'un système électrochimique dans lequel à droite est disposée l'électrode considérée et à gauche, une électrode standard à hydrogène. Le potentiel de diffusion doit en l'occurrence être éliminé. C'est pourquoi la f.é.m. et le potentiel d'électrode sont traduits par une seule et même équa-

tion

$$E = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_g = \varepsilon_H, \qquad (7.17)$$

dans laquelle l'indice « dr » se rapporte à l'électrode de droite, et l'indice « g », à celle de gauche à condition que dans le second cas, c.-à-d. lorsqu'il s'agit de déterminer le potentiel, l'électrode de gauche, soit obligatoirement une électrode standard à hydrogène; l'indice « H » montre que le potentiel d'électrode est exprimé en échelle d'hydrogène. La f.é.m. du système est tenue pour positive si le courant électrique parcourt le circuit de gauche à droite; si le sens de passage du courant est contraire, on attribue à la f.é.m. une valeur négative. L'équation (7.17) définit la f.é.m. d'un système comme la différence de deux potentiels d'électrode dont chacun est exprimé en une seule et même échelle d'hydrogène conventionnelle. Les équations (7.9) et (7.17) donnent un même résultat si

$$-\varepsilon_2 = \varepsilon_g$$

et si

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{dr}.$$

C'est ainsi que si l'on veut obtenir, pour l'électrode à zinc, le signe de son potentiel correspondant à la Convention internationale, on écrira le système électrochimique comme suit:



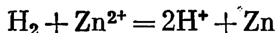
$$\mathrm{Pt,\ H_2|H^+\|Zn^{2+}|Zn} \qquad (7.18)$$

ou, plus précisément,



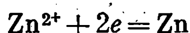
$$\mathrm{Zn'|Pt,\ H_2|H^+\|Zn^{2+}|Zn}$$

ce qui correspond à une pile électrochimique correctement ouverte, aux extrémités de laquelle se trouvent deux morceaux d'un même métal. La f.é.m. du système étant considérée comme égale en valeur et de même signe que le potentiel du conducteur métallique situé à droite, on admet que le potentiel du conducteur métallique situé à gauche est égal à zéro. La réaction intervenant dans ce système électrochimique s'écrit



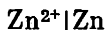
$$H_2 + Zn^{2+} = 2H^+ + Zn$$

Si l'électrode de gauche est une électrode standard à hydrogène, la f.é.m. du système sera égale au potentiel d'électrode du zinc dans l'échelle d'hydrogène. La réaction correspondant au potentiel de l'électrode à zinc doit donc s'écrire



$$Zn^{2+} + 2e = Zn$$

et le schéma de l'électrode à zinc sera



$$\mathrm{Zn^{2+}|Zn}$$

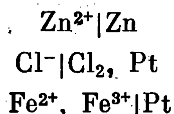
Lorsque les ions zinc sont considérés comme le corps de départ et le zinc métallique comme le produit de la réaction, cette notation de la réaction est la seule à permettre d'obtenir à l'aide de la formule (7.14), le signe du potentiel d'électrode du zinc en conformité avec la Convention de signe. L'expérience montre que dans un élément correspondant à la chaîne (7.18) l'électricité positive circule de droite à gauche, et partant la f.é.m. ainsi que le potentiel d'électrode du zinc qui lui est égal auront des valeurs négatives *. Si, au lieu de (7.18), on écrit une chaîne



$$Zn|Zn^{2+}||H^{+}|H_2, Pt$$

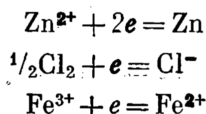
l'électricité positive circulera de gauche à droite et la f.é.m. du système aura une valeur positive; cette f.é.m. n'est plus égale au potentiel d'électrode du zinc.

Le potentiel d'une demi-cellule répond à la définition du potentiel d'électrode si elle est écrite d'une façon telle que tous les corps présents dans la solution soient disposés à gauche, et la matière de l'électrode, à droite du trait vertical :



$$Zn^{2+}|Zn$$
$$Cl^{-}|Cl_2, Pt$$
$$Fe^{2+}, Fe^{3+}|Pt$$

On suppose d'ailleurs que l'autre demi-cellule, disposée à gauche, sera une électrode standard à hydrogène. Les réactions responsables de l'apparition d'un potentiel d'électrode doivent toujours être écrites de façon que le premier membre de l'équation contienne les constituants oxydés (corps de départ), et le second membre, les constituants réduits (produits de la réaction) :



$$Zn^{2+} + 2e = Zn$$
$${}^{1}/{}_{2}Cl_2 + e = Cl^{-}$$
$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

Les recommandations de la Convention de Stockholm ont fait l'objet des discussions à la XVIIe Session du Comité international de Thermodynamique et de Cinétique électrochimique (Tokyo, 1966). La Commission de nomenclature du Comité a proposé de limiter l'emploi des termes de « f.é.m. » et de « potentiel » et d'étendre

* Ici on sous-entend que les mesures visant à supprimer le potentiel de diffusion sont prises et que ce potentiel n'est pas compris dans la f. é. m. du système.

l'emploi du terme de « tension ». On a proposé de ne garder le vocable de « potentiel » que dans les combinaisons « potentiel électrique (électrostatique) », « potentiel thermodynamique » et « potentiel chimique ». Au lieu du terme de « potentiel d'électrode » on préconise celui de « tension d'électrode » ou de « tension à l'électrode ». On recommande de n'employer la notion de « force électromotrice » (« f.é.m.»), équivalant à celle de « potentiel chimique d'une cellule (d'un système) électrochimique » qu'en rapport avec la variation du potentiel thermodynamique au cours d'une réaction électrochimique réversible et de la définir par une équation

$$E = -\frac{\Delta G}{zF}.$$

Dans les cas où il s'agit non d'une grandeur thermodynamiquement calculable mais d'une grandeur mesurable par voie expérimentale, on préconise d'utiliser le terme de « tension d'un système (d'une cellule) » ou de « tension électrique d'un système (d'une cellule) » et de la désigner par un symbole U. La grandeur U est alors définie comme la différence entre les potentiels internes de deux conducteurs identiques branchés aux électrodes d'un système électrochimique. Le système lui-même s'écrit dans ce cas dans un ordre inverse à celui qui a lieu lors de la détermination de la f.é.m. C'est ainsi que le système (7.18) doit prendre l'aspect



$$Cu' \,/\, Zn \mid Zn^{2+} \parallel H^{+} \mid H_2, Pt \mid Cu$$

et la tension aux bornes de ce système se mesure comme la différence des potentiels internes dans les conducteurs Cu′ et Cu. Si le système est en équilibre électrochimique, il ressort de la définition de la f.é.m. et de la tension que

$$E + U_r = 0,$$

où U_r est la tension réversible aux bornes de la cellule. Il est logique que

$$U_r = -E = \frac{\Delta G}{zF}.$$

Des définitions analogues sont également proposées pour la tension d'électrode. Lorsqu'un courant électrique I parcourt un système, la tension doit avoir une valeur U, tandis que la f.é.m. ($E = -U_r$) n'a trait qu'à l'état d'équilibre et elle n'est pas fonction de l'intensité du courant.

Les propositions faites à Tokyo par la Commission de nomenclature ne sont pas encore reconnues, aussi les données relatives à l'équilibre aux électrodes seront-elles exposées dans le présent ouvrage en conformité avec la Convention internationale de Stockholm.

7.3. Classification des électrodes

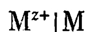
Comme il ressort de l'équation (7.14)

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} \dots}{a_L^{\nu_L} \dots},$$

le potentiel de toute électrode est déterminé, à une température et une pression données, par la valeur du potentiel standard ε^0 et par les activités des corps intervenant dans la réaction à l'électrode. Le potentiel standard est une constante propre à chaque électrode considérée, alors que les activités des corps intervenant dans la réaction peuvent être différentes et dépendent de la composition du milieu réactionnel, c.-à-d. des proportions des corps engagés dans la réaction. Le caractère de l'influence qu'exercent les activités des constituants de la solution sur la valeur du potentiel d'électrode est en rapport intime avec la nature de la réaction à l'électrode, et ce phénomène a été mis à profit lors de l'établissement de la classification des électrodes. Il est admis de distinguer les électrodes de première espèce et de seconde espèce, les électrodes à gaz, les électrodes d'oxydoréduction et certains types spéciaux d'électrodes.

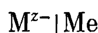
7.3.1. ÉLECTRODES DE PREMIÈRE ESPÈCE

Les *électrodes de première espèce* peuvent être schématiquement présentées comme suit si l'électrode est en métal



$$M^{z+}|M$$

ou si l'électrode est en métalloïde



$$M^{z-}|Me$$

La réaction à l'électrode s'écrit respectivement



$$M^{z+} + ze^- = M$$

ou

$$Me + ze^- = Me^{z-}$$

La substitution des activités des corps prenant part à la réaction à l'électrode dans l'équation générale du potentiel d'électrode (7.14) donne pour une électrode métallique de première espèce

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \qquad (7.19)$$

et pour une électrode métalloïdique de première espèce

$$\varepsilon_{Me^{z-}/Me} = \varepsilon^0_{Me^{z-}/Me} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{z-}}}. \qquad (7.20)$$

13 -0232

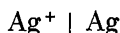
Si l'on tient compte de ce que l'activité d'un solide pur est invariable à une température donnée et si l'on l'admet qu'elle est conventionnellement égale à l'unité, on pourra simplifier les expressions (7.19) et (7.20) et aboutir à

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon^0_{M^{z+}/M} + \frac{b^0}{z} \lg a_{M^{z+}} \qquad (7.21)$$

et

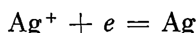
$$\varepsilon_{Me^{z-}/Me} = \varepsilon^0_{Me^{z-}/Me} - \frac{b^0}{z} \lg a_{Me^{z-}}. \qquad (7.22)$$

Il ressort des équations (7.21) et (7.22) que le potentiel d'une électrode de première espèce dépend de l'activité d'une seule espèce ionique déterminée. Les ions déterminant directement la valeur du potentiel d'électrode s'appellent *déterminant le potentiel.* Dans le cas des électrodes métalliques de première espèce ces ions seront représentés par les cations métal, et dans le cas des électrodes métalloïdiques de deuxième espèce, par les anions métalloïde. L'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent ou le cuivre plongé dans une solution de sulfate de cuivre sont des exemples types d'électrodes métalliques de première espèce. L'électrode d'argent de première espèce s'écrit



$$Ag^+ \mid Ag$$

A cette électrode correspond la réaction



$$Ag^+ + e = Ag$$

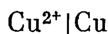
et le potentiel d'électrode

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + b^0 \lg a_{Ag^+}. \qquad (7.23)$$

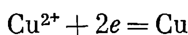
En substituant les valeurs numériques de ε^0 et b^0 à 25 °C, on a

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = +0,799 + 0,0592 \lg a_{Ag^+}. \qquad (7.24)$$

Pour l'électrode à cuivre de première espèce on aura respectivement



$$Cu^{2+} \mid Cu$$



$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

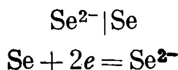
et

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{b^0}{2} \lg a_{Cu^{2+}} \qquad (7.25)$$

ou, à 25 °C,

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 + 0,03 \lg a_{Cu^{2+}}. \qquad (7.26)$$

A titre d'exemple d'électrodes en métalloïde de première espèce on peut citer l'électrode à sélénium



$$Se^{2-}|Se$$

$$Se + 2e = Se^{2-}$$

$$\varepsilon_{Se^{2-}/Se} = \varepsilon^0_{Se^{2-}/Se} - \frac{b^0}{2} \lg a_{Se^{2-}} \qquad (7.27)$$

ou, à 25 °C,

$$\varepsilon_{Se^{2-}/Se} = -0{,}92 - 0{,}03 \lg a_{Se^{2-}}.$$

Les électrodes métalliques de première espèce ont une grande importance pratique et sont plus facilement réalisables que celles en métalloïdes. Dans le cas de ces dernières, lorsqu'il s'agit de mesurer la valeur du potentiel, on est, en règle générale, amené à introduire dans le système métalloïde-ions métalloïde un élément conducteur fait en métal chimiquement passif.

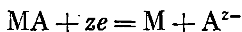
7.3.2. ÉLECTRODES DE DEUXIÈME ESPÈCE

Les *électrodes de deuxième espèce* sont des demi-cellules constituées d'un métal recouvert d'une couche de son composé difficilement soluble (sel, oxyde ou hydroxyde) et plongé dans une solution contenant le même anion que le composé difficilement soluble du métal formant électrode. L'électrode de deuxième espèce peut être présentée schématiquement ainsi



$$A^{z-} \mid MA,\ M,$$

et la réaction se produisant à cette électrode s'écrira



$$MA + ze = M + A^{z-}$$

On en déduit l'équation traduisant le potentiel d'électrode

$$\varepsilon_{A^{z-}/MA,\,M} = \varepsilon^0_{A^{z-}/MA,\,M} + \frac{b^0}{z} \lg \frac{a_{MA}}{a_{A^{z-}} a_M}. \qquad (7.28)$$

Etant donné que les activités du métal M et du composé solide MA sont constantes, l'équation du potentiel d'une électrode de deuxième espèce pourra être simplifiée ainsi

$$\varepsilon_{A^{z-}/MA,\,M} = \varepsilon^0_{A^{z-}/MA,\,M} - \frac{b^0}{z} \lg a_{A^{z-}}. \qquad (7.29)$$

Le potentiel d'une électrode de deuxième espèce est donc déterminé par l'activité des anions du composé difficilement soluble formant électrode. Les valeurs des potentiels des électrodes de deuxième espèce sont stables et facilement reproductibles. Ces électrodes sont fréquemment utilisées comme demi-cellules standard ou électrodes de réfé-

rence, par rapport auxquelles on mesure les potentiels des autres électrodes. Les électrodes au calomel, à mercure-sulfate mercureux, argent-chlorure d'argent, mercure-oxyde mercurique et d'antimoine revêtent le plus grand intérêt pratique.

Electrodes au calomel. L'électrode au calomel est du mercure enrobé d'une pâte constituée par un mélange calomel-mercure en contact avec une solution de chlorure de potassium :



$$Cl^- \mid Hg_2Cl_2,\ Hg$$

La réaction à l'électrode se ramène à la réduction du calomel en mercure métallique et en anions chlore :



$$Hg_2Cl_2 + 2e = Hg + 2Cl^- \qquad (7.30)$$

Le potentiel de l'électrode au calomel est réversible par rapport aux ions chlore

$$\varepsilon_{Cl^-/Hg_2Cl_2,\,Hg} = \varepsilon^0_{Cl^-/Hg_2Cl_2,\,Hg} - b^0 \lg a_{Cl^-} \qquad (7.31)$$

et il est déterminé par leur activité. A 25 °C, on trouve le potentiel de l'électrode au calomel à partir de l'équation

$$\varepsilon_{Cl^-/Hg_2Cl_2,\,Hg} = +0{,}2678 - 0{,}0592 \lg a_{Cl^-}. \qquad (7.32)$$

Les demi-cellules au calomel dans lesquelles la concentration en chlorure de potassium correspond à la saturation ou bien est égale respectivement à 1,0 ou 0,1 Éq-g/l sont les plus utilisées. Les potentiels des électrodes au calomel sont calculés dans l'échelle d'hydrogène à partir des équations suivantes valables pour des températures comprises entre 0 et 100 °C :

pour une électrode au calomel décinormale (0,1 N)

$$\varepsilon_{0,1} = 0{,}3337 - 8{,}75\cdot 10^{-5}(t-25) - 3\cdot 10^{-6}(t-25)^2,$$

pour une électrode au calomel normale (1,0 N)

$$\varepsilon_{1,0} = 0{,}2801 - 2{,}75\cdot 10^{-4}(t-25) - 2{,}5\cdot 10^{-6}(t-25)^2 - 4\cdot 10^{-9}(t-25)^3,$$

pour une électrode au calomel saturée

$$\varepsilon_{sat} = 0{,}2412 - 6{,}61\cdot 10^{-4}(t-25) - 1{,}75\cdot 10^{-6}(t-25)^2 - 9{,}0\cdot 10^{-10}(t-25)^3.$$

Les électrodes au calomel, et l'électrode saturée surtout, présentent l'avantage que la valeur du potentiel de diffusion apparaissant dans un système électrochimique à la limite de séparation entre la solution saturée de chlorure de potassium et la solution considérée est peu élevée; dans bien des cas, cette quantité peut être négligée (là où une grande précision n'est pas nécessaire).

Electrodes mercure-sulfate mercureux et argent-chlorure d'argent. L'électrode mercure-sulfate mercureux SO_4^{2-}/Hg_2SO_4, Hg est analogue à celle au calomel, à cette différence près que le mercure est recouvert en l'occurrence par une couche d'une pâte en mercure et sulfate mercureux et qu'en tant que solution on utilise l'acide sulfurique. La relation entre le potentiel de l'électrode mercure-sulfate mercureux et l'activité des ions sulfate à 25 °C est décrite par l'équation

$$\varepsilon_{SO_4^{2-}/Hg_2SO_4,\ Hg} = 0{,}6156 - 0{,}0296 \lg a_{SO_4^{2-}}. \qquad (7.33)$$

L'électrode argent-chlorure d'argent est un système



$$Cl^- \mid AgCl,\ Ag$$

et son potentiel est traduit par l'équation

$$\varepsilon_{Cl^-/AgCl,\ Ag} = \varepsilon^0_{Cl^-/AgCl,\ Ag} - b^0 \lg a_{Cl^-} \qquad (7.34)$$

ou, à 25 °C,

$$\varepsilon_{Cl^-/AgCl,\ Ag} = 0{,}2224 - 0{,}0592 \lg a_{Cl^-}. \qquad (7.35)$$

On a intérêt à mettre en œuvre les électrodes mercure-sulfate mercureux et argent-chlorure d'argent dans les cas où la demi-cellule à étudier comporte comme électrolyte soit de l'acide sulfurique ou des sulfates, soit de l'acide chlorhydrique ou des chlorures respectivement. Afin de réduire le potentiel de diffusion, il faut veiller à ce que la concentration de ces électrolytes dans les électrodes de référence soit la même que dans la demi-cellule à étudier ou dans la demi-cellule voisine de celle-ci. Les coefficients de température des potentiels des électrodes mercure-sulfate mercureux et argent-chlorure d'argent dépendent de la composition de la solution mais, étant donné que dans ces dernières, à la différence des électrodes au calomel, on utilise des solutions des concentrations les plus variées, les valeurs des coefficients de température ne sont pas mentionnées ici.

Bien que les potentiels des électrodes de deuxième espèce envisagées soient déterminés par l'activité des anions correspondants, on peut néanmoins écrire pour eux des équations similaires à celles traduisant les potentiels des électrodes de première espèce. C'est ainsi que les activités des ions chlore et argent en solution sont liées par l'équation exprimant le produit de solubilité du chlorure d'argent

$$a_{Ag^+} a_{Cl^-} = P_{AgCl}$$

ou

$$a_{Cl^-} = \frac{P_{AgCl}}{a_{Ag^+}}. \qquad (7.36)$$

La substitution dans l'équation (7.34) de la valeur de a_{Cl^-} tirée de (7.36) donne

$$\varepsilon_{Cl^-/AgCl,\,Ag} = \varepsilon^0_{Cl^-/AgCl,\,Ag} - b^0 \lg P_{AgCl} + b^0 \lg a_{Ag^+}. \qquad (7.37)$$

La confrontation des équations (7.23) et (7.37) aboutit à l'égalité

$$\varepsilon^0_{Cl^-/AgCl,\,Ag} - b^0 \lg P_{AgCl} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag}. \qquad (7.38)$$

En comparant les potentiels des électrodes correspondantes de première et de deuxième espèce, on trouve le produit de solubilité des sels difficilement solubles. L'équation (7.37), dans laquelle le potentiel d'une électrode de deuxième espèce est présenté comme une fonction de l'activité des ions métalliques, est moins commode que l'équation (7.34), car les activités des ions métalliques dans ces électrodes sont infinitésimales et ce sont des dérivées des activités des anions correspondants.

Electrodes métal-oxyde. Ces électrodes sont particulièrement intéressantes, puisque le rôle des anions d'un composé difficilement soluble du métal formant électrode est en l'occurrence joué par les ions oxhydrile. Parmi ces électrodes se classent, par exemple, l'électrode mercure-oxyde mercurique



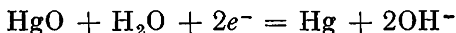
$$OH^- \mid HgO,\ Hg$$

et l'électrode d'antimoine-trioxyde d'antimoine

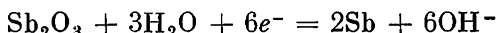


$$OH^- \mid Sb_2O_3,\ Sb$$

Les équations pour les réactions aux électrodes et pour les potentiels de ces électrodes seront respectivement



$$HgO + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$$



$$Sb_2O_3 + 3H_2O + 6e^- = 2Sb + 6OH^-$$

et

$$\varepsilon_{OH^-/HgO,\,Hg} = \varepsilon^0_{OH^-/HgO,\,Hg} - b^0 \lg a_{OH^-}, \qquad (7.39)$$

$$\varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,\,Sb} = \varepsilon^0_{OH^-/Sb_2O_3,\,Sb} - b^0 \lg a_{OH^-}. \qquad (7.40)$$

On déduit les équations (7.39) et (7.40) de l'équation générale pour le potentiel d'électrode (7.14), tout en admettant que sont constantes non seulement les activités des métaux correspondants et de leurs oxydes mais aussi l'activité de l'eau intervenant également dans la réaction à l'électrode. Ceci ne compromet pratiquement pas la précision des équations traduisant le potentiel d'électrode et on le fait souvent dans les cas où la concentration de la solution n'est pas très élevée.

Les électrodes métal-oxyde de deuxième espèce, aussi bien que les électrodes métal-sel de même espèce, peuvent être ramenées aux

électrodes correspondantes de première espèce. C'est pourquoi elles sont réversibles non seulement par rapport aux ions oxhydrile mais aussi vis-à-vis des ions du métal formant électrode. En outre, les électrodes métal-oxyde sont réversibles par rapport aux ions hydrogène du fait que le produit ionique de l'eau

$$K_e = a_{H^+} a_{OH^-}$$

est constant à une température donnée pour toute solution aqueuse d'électrolyte. La substitution dans (7.39) ou dans (7.40) de la valeur de a_{OH^-} tirée de l'équation ci-dessus donne respectivement

$$\varepsilon_{OH^-/HgO,\,Hg} = \varepsilon^0_{OH^-/HgO,\,Hg} - b^0 \lg K_e + b^0 \lg a_{H^+} = \\ = \varepsilon^0_{H^+/HgO,\,Hg} - b^0 \,\mathrm{pH} \qquad (7.41)$$

et

$$\varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,\,Sb} = \varepsilon^0_{OH^-/Sb_2O_3,\,Sb} - b^0 \lg K_e + b^0 \lg a_{H^+} = \\ = \varepsilon^0_{H^+/Sb_2O_3,\,Sb} - b^0 \,\mathrm{pH}. \qquad (7.42)$$

A 25 °C, après la substitution des valeurs numériques des constantes dans les équations (7.41) et (7.42), on les met sous la forme suivante:

$$\varepsilon_{OH^-/HgO,\,Hg} = 0{,}92 - 0{,}06 \,\mathrm{pH}, \qquad (7.43)$$

$$\varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,\,Sb} = 0{,}145 - 0{,}06 \,\mathrm{pH}. \qquad (7.44)$$

Les électrodes métal-oxyde sont utilisables comme électrodes de référence dans n'importe quelles solutions d'acides et de bases, étant donné qu'en l'occurrence les ions déterminant le potentiel sont les ions hydrogène (ou les ions oxhydrile). Toutefois, en raison de la forte solubilité de l'oxyde mercurique en milieu acide, l'électrode mercure-oxyde mercurique ne peut être recommandée que pour les solutions au pH > 7. L'électrode d'antimoine ne saurait être utilisée comme électrode de référence à cause du manque de stabilité de son oxyde superficiel. Elle est employée comme électrode indicatrice quand il s'agit des déterminations approximatives du pH dans les solutions neutres et modérément acides.

7.3.3. ÉLECTRODES À GAZ

Généralités. Toute électrode à gaz se présente sous forme d'une demi-cellule constituée par un élément conducteur métallique en contact à la fois avec un gaz approprié et avec une solution contenant des ions de ce gaz. La réalisation d'une électrode à gaz quelconque et la mesure du potentiel d'un système gaz-solution d'ions de gaz s'avèrent impossibles si l'on ne met pas en œuvre une pièce conductrice métallique, de même que toute électrode est inconcevable si elle ne

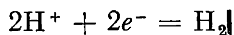
comporte pas une substance à conduction électronique. En plus, le métal faisant partie des électrodes à gaz doit non seulement assurer un contact électrique entre le gaz et la solution d'ions, contact susceptible de conduire les électrons, mais aussi contribuer à ce qu'un phénomène aussi lent que l'établissement de l'équilibre d'électrode se fasse plus rapidement, c.-à-d. servir de catalyseur de la réaction à l'électrode. Il s'ensuit que pour fabriquer les électrodes à gaz on ne peut recourir à des métaux quelconques mais on doit choisir ceux précisément qui présentent une activité catalytique élevée vis-à-vis de la réaction gaz-ions du gaz en solution. En outre, le potentiel du métal dans une électrode à gaz ne doit pas dépendre de l'activité des autres ions présents dans la solution, notamment de l'activité des ions métalliques eux-mêmes. Tout en faisant office de catalyseur de la réaction entre le gaz et ses ions en solution, le métal de l'électrode à gaz doit en même temps être inerte vis-à-vis des autres réactions éventuelles. Enfin, le métal de l'électrode à gaz doit assurer une interface aussi étendue que possible, qui puisse être le siège d'une réaction réversible faisant passer le gaz à l'état ionique. Le platine satisfait le mieux à toutes ces exigences; c'est donc lui qui est le plus utilisé pour la construction des électrodes à gaz. Pour garantir une surface développée, le platine est revêtu par voie électrolytique avec du noir de platine, donnant ainsi le platine platiné Pt, Pt. Les électrodes à gaz sont très sensibles aux modifications de l'état de surface du platine, surtout à son empoisonnement par des poisons catalytiques. Par suite, si l'on veut obtenir des valeurs reproductibles du potentiel, répondant aux conditions effectivement équilibrées de fonctionnement des électrodes à gaz, l'on est amené à prévoir des mesures de précaution variées, souvent difficiles à réaliser.

Electrode à hydrogène. L'électrode à hydrogène, qui est une électrode à gaz type, peut être représentée schématiquement



$$H^+ \mid H_2, Pt$$

La réaction se produisant à cette électrode s'écrit



$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

d'où l'on tire, compte tenu de l'équation (7.14),

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon^0_{H^+/H_2} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} \qquad (7.45)$$

ou

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon^0_{H^+/H_2} + b^0 \lg a_{H^+} - \frac{b^0}{2} \lg p_{H_2}. \qquad (7.46)$$

Il ressort des expressions (7.45) et (7.46) que le potentiel de l'électrode à hydrogène est déterminé, non seulement par l'activité des ions hydrogène, mais aussi par la pression partielle de l'hydrogène gazeux. Par conséquent, l'électrode à hydrogène (de même que les autres électrodes à gaz) est plus complexe que les électrodes de première ou de deuxième espèce dont les potentiels dépendent directement de l'activité d'une seule espèce de particules. En vertu de la définition de l'échelle conventionnelle des potentiels d'électrode, le potentiel standard de l'électrode à hydrogène $\varepsilon^0_{H^+/H_2}$ est posé égal à zéro à toute température. Aussi peut-on écrire, au lieu de (7.45),

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = 2{,}303\,\frac{RT}{2F}\,\lg\frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}}. \qquad (7.47)$$

Lorsque la pression partielle de l'hydrogène est égale à 1 atm, l'équation (7.47) se ramène à

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = b^0 \lg a_{H^+} \qquad (7.48)$$

ou

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = -b^0\ \mathrm{pH}. \qquad (7.49)$$

Il s'ensuit que, certaines conditions étant remplies, le potentiel de l'électrode à hydrogène devient l'expression directe de la valeur du pH.

Electrode à oxygène. L'électrode à oxygène qui est aussi une électrode à gaz, peut être représentée schématiquement



$$OH^- \mid O_2,\ Pt$$

La réaction se produisant à cette électrode s'écrit



$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \qquad (7.50)$$

En se basant sur cette réaction et à partir de l'équation (7.14), on déduit l'expression suivante pour le potentiel de l'électrode réversible à oxygène:

$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = \varepsilon^0_{OH^-/O_2} + 2{,}303\,\frac{RT}{4F}\,\lg\frac{p_{O_2}}{a^4_{OH^-}} \qquad (7.51)$$

ou

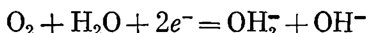
$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = \varepsilon^0_{OH^-/O_2} + \frac{b^0}{4}\lg p_{O_2} - b^0 \lg a_{OH^-}, \qquad (7.52)$$

la valeur de ε^0 comprenant l'activité de l'eau. Pour 25 °C, la valeur du potentiel standard de l'électrode à oxygène, obtenue à partir des données thermochimiques, est égale à +0,401 V, aussi pour $p_{O_2} = 1$ atm et 25 °C, l'expression pour l'électrode à oxygène en

équilibre peut-elle s'écrire

$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = 0{,}401 - 0{,}0592 \lg a_{OH^-}. \tag{7.53}$$

Toutefois, il est très difficile de réaliser en pratique une électrode à oxygène dont le comportement se traduirait par les équations déduites, étant donné les particularités qui distinguent toutes les électrodes à gaz et l'aptitude de l'oxygène (surtout dans une atmosphère humide) à oxyder les métaux. A la réaction d'électrode principale se superpose donc une réaction correspondant à une électrode métal-oxyde de deuxième espèce. Même sur le platine des films d'oxyde peuvent se former et le comportement de l'électrode à oxygène ne sera pas conforme aux équations théoriques; ces divergences se manifestent notamment dans le caractère de la variation du potentiel avec la pression d'oxygène. En outre, il y a lieu de supposer que la réaction se produisant à l'électrode à oxygène, même en l'absence des oxydes superficiels, soit différente de celle sur laquelle est fondée la déduction de l'équation pour le potentiel de l'électrode à oxygène. Selon Berl (1943), une partie de l'oxygène est réduite à l'électrode non en eau mais en ions peroxyde d'hydrogène seulement (ces données ont été confirmées par d'autres chercheurs):



$$O_2 + H_2O + 2e^- = OH_2^- + OH^-$$

et le potentiel d'une telle électrode à oxygène est donné par

$$\varepsilon_{HO_2^-,\, OH^-/O_2} = \varepsilon^0_{HO_2^-,\, OH^-/O_2} + \frac{b^0}{2} \lg \frac{p_{O_2}}{a_{HO_2^-} a_{OH^-}} \tag{7.54}$$

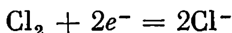
qui diffère de l'équation (7.50) par la valeur du potentiel standard (ici ε^0 à 25 °C se chiffre à 0,076 V) et par le caractère de la relation entre le potentiel d'électrode et l'activité des ions oxhydrile. C'est pourquoi les valeurs expérimentales du potentiel d'une électrode à oxygène ne coïncident normalement pas avec les valeurs théoriques.

Electrode à chlore. La réalisation de l'électrode à chlore réversible



$$Cl^- \mid Cl_2,\ Pt$$

est liée à des difficultés considérables. Théoriquement, la réaction à l'électrode en question est simple:



$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

et le potentiel d'électrode est exprimé par

$$\varepsilon_{Cl^-/Cl_2} = \varepsilon^0_{Cl^-/Cl_2} + 2{,}303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{p_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}}. \tag{7.55}$$

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue qu'il y a superposition de la réaction d'électrode principale avec des réactions parasites mettant en jeu le chlore et fournissant les produits d'hydrolyse de celui-ci : des hypochlorites et des chlorates. Etant donné la valeur positive élevée du potentiel standard de l'électrode à chlore (+1,358 V à 25 °C), il est difficile de trouver une matière pour l'électrode qui soit suffisamment stable et qui ne réagisse pas avec le chlore. Néanmoins, certains auteurs ont réussi, en prenant les mesures qui s'imposaient, à obtenir des valeurs expérimentales du potentiel de l'électrode à chlore, lesquelles coïncidaient avec la valeur théorique.

A l'heure actuelle, en raison de l'extension des recherches visant la création de piles à combustible, l'intérêt porté à l'étude du comportement des électrodes à gaz s'est vu notablement augmenter.

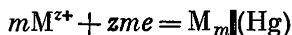
7.3.4. ÉLECTRODES À AMALGAME

L'électrode à amalgame est une demi-cellule dans la quelle l'amalgame d'un métal quelconque est en contact avec une solution contenant des ions de ce métal :



$$M^{z+} \mid M_m, Hg$$

On admet d'ailleurs que le potentiel d'une électrode à amalgame est déterminé par la réaction



$$mM^{z+} + zme = M_m(Hg)$$

c.-à.-d. que le mercure se comporte comme un milieu inerte dans lequel est dissous un métal M, alors que les ions déterminant le potentiel sont ceux de ce métal. Le potentiel d'une électrode à amalgame est donné par

$$\varepsilon_{M^{z+}/M_m,\, Hg} = \varepsilon^0_{M^{z+}/M_m,\, Hg} + 2{,}303 \frac{RT}{zmF} \lg \frac{a^m_{M^{z+}}}{a_{M_m(Hg)}} \qquad (7.56)$$

et dépend, non seulement de l'activité des ions métal en solution, mais aussi de l'activité du métal dans l'amalgame. Si le métal dans le mercure est dissocié en atomes ($m = 1$), on peut écrire, au lieu de l'équation précédente,

$$\varepsilon_{M^{z+}/M,\, Hg} = \varepsilon^0_{M^{z+}/M,\, Hg} + \frac{b^0}{z} \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}\,. \qquad (7.57)$$

Il ne faut pas oublier que le mercure est susceptible de réagir avec le métal pour donner des composés intermétalliques :



$$xM^{z+} + xze + yHg = M_xHg_y\ (Hg)$$

La valeur du potentiel d'électrode sera alors fonction de la composition des produits formés:

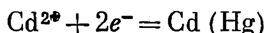
$$\varepsilon_{M^{z+}/M_xHg_y,\, Hg} = \varepsilon^0_{M^{z+}/M_xHg_y,\, Hg} + 2{,}303\,\frac{RT}{xzF}\,\lg\frac{a^x_{M^{z+}}}{a_{M_xHg_y(Hg)}}. \qquad (7.58)$$

Les électrodes à amalgame trouvent de larges applications dans les techniques et la pratique des laboratoires. Un exemple type de ces électrodes est l'électrode à amalgame de cadmium



$$Cd^{2+} \mid Cd,\ Hg$$

qui est le siège de la réaction



$$Cd^{2+} + 2e^- = Cd\,(Hg)$$

Le potentiel de l'électrode à amalgame de cadmium est déterminé par la formule

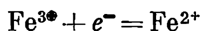
$$\varepsilon_{Cd^{2+}/Cd,\, Hg} = \varepsilon^0_{Cd^{2+}/Cd,\, Hg} + \frac{b^0}{2}\,\lg\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}. \qquad (7.59)$$

Cette électrode est mise en œuvre, sous forme d'une amalgame titrant 12,5 % de cadmium, pour la fabrication de piles normales de Weston dont la f.é.m. ne varie pratiquement pas dans le temps. Les amalgames des métaux alcalins, qui s'obtiennent à titre de produits intermédiaires dans la fabrication du chlore et des alcalis, sont les plus utilisés industriellement.

7.3.5. ÉLECTRODES D'OXYDORÉDUCTION

Toute réaction d'électrode implique un changement de l'état d'oxydoréduction des corps qu'elle met en jeu, et dans ce sens toutes les électrodes sont des systèmes rédox. Le terme d'*électrodes d'oxydoréduction* ou *électrodes rédox* n'est cependant employé, en règle générale, que dans les cas où les métaux ou les gaz ne participent pas directement à la réaction à l'électrode. En échangeant les électrons avec les protagonistes de la réaction d'oxydoréduction, le métal faisant partie d'une électrode rédox acquiert un potentiel correspondant à l'équilibre d'oxydoréduction ainsi établi. Ici encore, l'élément conducteur métallique doit répondre aux mêmes exigences que dans le cas des électrodes à gaz.

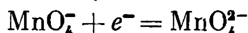
Il faut distinguer les *électrodes rédox simples* et les *électrodes rédox complexes*. Dans le premier cas, la réaction à l'électrode se ramène à un changement de valence des ions, sans pour cela provoquer une modification de leur composition. Par exemple:



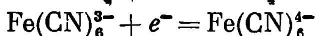
$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$



$$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$$



$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$$



$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$$

Si l'on désigne les ions oxydes par Ox, et les ions réduits par Red, l'ensemble des réactions présentées ci-dessus sera exprimable par une seule équation générale



$$\mathrm{Ox} + ze = \mathrm{Red} \tag{7.60}$$

Une électrode rédox simple peut être représentée schématiquement



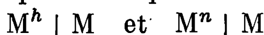
$$\mathrm{Red,\ Ox} \mid \mathrm{Pt}$$

et son potentiel est traduit par

$$\varepsilon_{\mathrm{Red,\,Ox}} = \varepsilon^0_{\mathrm{Red,\,Ox}} + 2{,}303\,\frac{RT}{zF}\,\lg\frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}}. \tag{7.61}$$

Comme il ressort de (7.61), le potentiel d'une électrode rédox simple est déterminé par le rapport entre les activités des ions à deux degrés d'oxydation différents. Si un élément fournit des ions à plusieurs valences, il pourra y avoir autant d'électrodes rédox lui correspondant qu'il existe de combinaisons d'ions possibles par deux. Ainsi, si l'élément peut exister sous forme d'ions de trois valences différentes, trois électrodes rédox différentes lui correspondront.

On peut aisément mettre en rapport les potentiels des électrodes rédox simples avec ceux des électrodes de première espèce correspondantes. Soit un métal M susceptible d'exister en solution sous forme d'ions à valence supérieure M^h et à valence inférieure M^n. Deux électrodes de première espèce sont possibles pour ce métal



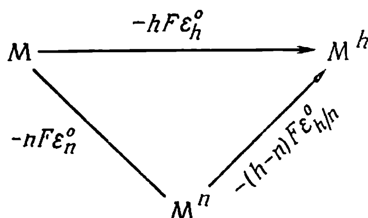
$$M^h \mid M \quad \text{et} \quad M^n \mid M$$

et une électrode rédox



$$M^n,\ M^h \mid M$$

dont les potentiels standard sont égaux à $\varepsilon^0_{M^h/M}$, $\varepsilon^0_{M^n/M}$ et $\varepsilon^0_{M^n,M^h/M}$ respectivement. Il est possible d'établir un rapport entre ces quantités en effectuant mentalement la dissolution électrochimique du métal M aboutissant à l'obtention d'ions à valence supérieure M^h soit directement, soit par la formation intermédiaire d'ions à valence inférieure M^n. On suppose que la dissolution se déroule d'une façon réversible et isotherme dans un volume de solution infiniment grand, où les activités de chacune des espèces ioniques sont égales à l'unité. Ce processus peut être présenté sous forme d'un simple cycle comme suit:



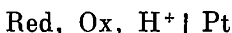
Le cycle fait ressortir que

$$h\varepsilon_h^0 = n\varepsilon_n^0 + (h-n)\,\varepsilon_{n,\,h}^0. \tag{7.62}$$

D'après l'équation (7.62) connue sous le nom de *règle de Luther*, on peut calculer le potentiel standard de n'importe laquelle des trois électrodes si l'on connaît les valeurs des potentiels standard des deux autres. On recourt à l'équation (7.62) dans les cas où la détermination directe de l'un des potentiels est rendue difficile ou impossible. C'est ainsi que le potentiel de l'électrode de première espèce $Fe^{3+} \mid Fe$, que l'on ne parvient pas à mesurer directement à cause de l'instabilité des ions fer trivalents dans ces conditions, peut être trouvé à partir des potentiels standard, directement mesurables, d'une électrode de première espèce $Fe^{2+} \mid Fe$ et d'une électrode rédox simple $Fe^{2+}, Fe^{3+} \mid Pt$:

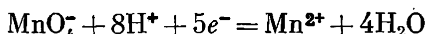
$$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe}^0 = \frac{2}{3}\,\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{1}{3}\,\varepsilon_{Fe^{2+},\,Fe^{3+}}^0.$$

Les réactions se produisant aux électrodes rédox complexes donnent lieu à un changement de valence des particules en réaction ainsi qu'à un changement de leur composition. Les réactions de ce genre mettent généralement en jeu les ions hydrogène et les molécules d'eau, la participation de ces dernières n'influe pourtant pas sur le caractère des équations traduisant le potentiel d'électrode, car l'activité de l'eau reste constante au cours de la réaction, sauf dans les solutions très concentrées. En reprenant le symbole Ox pour les entités oxydées et le symbole Red pour les entités réduites, on peut présenter le schéma d'une électrode rédox complexe comme suit:



$$\text{Red, Ox, } H^+ \mid Pt$$

Le potentiel d'une électrode rédox complexe doit être fonction, non seulement des activités des particules oxydées et réduites, mais aussi de l'activité des ions hydrogène. Le caractère de la relation entre le potentiel de l'électrode rédox et l'activité des ions hydrogène est alors déterminé par la nature des particules en réaction. Ainsi, pour un système permanganate-ions manganèse divalent, qui est le siège d'une réaction à l'électrode



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

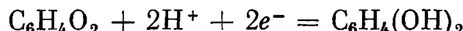
le potentiel d'électrode est traduit par

$$\varepsilon_{Mn^{2+},\,MnO_4^-} = \varepsilon_{Mn^{2+},\,MnO_4^-}^0 + 2{,}303\,\frac{RT}{5F}\lg\frac{a_{MnO_4^-}a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} \tag{7.63}$$

ou

$$\varepsilon_{Mn^{2+},\,MnO_4^-} = \varepsilon_{Mn^{2+},\,MnO_4^-}^0 + \frac{b^0}{5}\lg\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} + \frac{8}{5}\,b^0\lg a_{H^+}. \tag{7.64}$$

Pour un système quinone-hydroquinone (Q, Hq), siège de la réaction



$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- = C_6H_4(OH)_2$$

le potentiel d'électrode est donné par

$$\varepsilon_{Q,\,Hq} = \varepsilon^0_{Q,\,Hq} + 2{,}303\,\frac{RT}{2F}\lg\frac{a_Q a^2_{H^+}}{a_{Hq}} \qquad (7.65)$$

ou

$$\varepsilon_{Q,\,Hq} = \varepsilon^0_{Q,\,Hq} + \frac{b^0}{2}\lg\frac{a_Q}{a_{Hq}} + b^0 \lg a_{H^+}. \qquad (7.66)$$

C'est pourquoi l'étude de la relation entre le potentiel des électrodes rédox complexes et le pH de la solution peut nous renseigner sur la nature d'une réaction d'oxydoréduction donnée. Et inversement, les électrodes rédox complexes peuvent être utilisées comme électrodes indicatrices lors des mesures du pH. A cette fin, on utilise couramment une électrode réversible par rapport au système quinone-hydroquinone. Dans la solution dont le pH est à mesurer on introduit un mélange équimolaire quinone-hydroquinone. Si l'on admet que le rapport des concentrations soit égal à celui des activités :

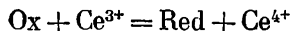
$$\frac{c_Q}{c_{Hq}} = \frac{a_Q}{a_{Hq}} = 1,$$

l'équation (7.62) se ramènera à

$$\varepsilon_{Q,\,Hq} = \varepsilon^0_{Q,\,Hq} + b^0 \lg a_{H^+} = \varepsilon^0_{Q,\,Hq} - b^0\ \mathrm{pH}$$

et le potentiel d'une telle électrode, appelée d'habitude *électrode à quinhydrone* (Qh), sera déterminé directement par la valeur du pH de la solution.

Lorsqu'une réaction d'oxydoréduction met en jeu des composés organiques d'une composition complexe, tels les protides, l'élément conducteur métallique qui est en contact avec eux perd son aptitude à acquérir une valeur équilibrée du potentiel, correspondant à ce système. Dans ce cas, pour mesurer le potentiel d'oxydoréduction, on recourt aux *médiateurs de potentiel*. Ils sont constitués d'un système rédox simple qui est souvent Ce^{3+}, Ce^{4+}. L'introduction de sels de cérium dans le milieu réactionnel, à une concentration bien des fois inférieure à celle des corps formant le système rédox complexe, déclenche la réaction



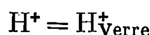
$$Ox + Ce^{3+} = Red + Ce^{4+}$$

et le système rédox simple, venant en équilibre avec le système rédox complexe, en acquiert le potentiel. L'élément conducteur métallique acquiert le potentiel établi du médiateur, donc le potentiel, égal à celui-ci, du système rédox complexe. On peut négliger

la variation du potentiel primitif, variation résultant de la réaction entre les corps principaux et le médiateur, car la concentration de ce dernier est infinitésimale devant les concentrations des corps formant le système rédox complexe. Les concentrations de ces derniers restent donc pratiquement inchangées.

7.3.6. ÉLECTRODE DE VERRE

L'électrode de verre est différente des électrodes déjà examinées par le fait que la réaction d'électrode qui lui correspond ne met pas en jeu d'électrons. La réaction à l'électrode se ramène en l'occurrence à un échange d'ions hydrogène entre deux phases: la solution et le verre

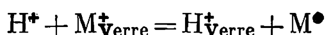


$$H^+ = H^+_{\text{Verre}}$$

La charge d'un ion hydrogène correspond à la quantité positive élémentaire d'électricité et le passage d'un ion hydrogène d'une phase à une autre équivaut au transfert d'une charge unité, c.-à-d. que dans l'équation pour le potentiel de l'électrode de verre il faut admettre z égal à l'unité:

$$\varepsilon_{\text{Verre}} = \varepsilon^0_{\text{Verre}} + 2{,}303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{\text{Verre}}}}. \qquad (7.67)$$

Toutefois, les ions du métal alcalin entrant dans la composition du verre sont, en réalité, entraînés eux aussi dans la réaction d'échange. Ils sont d'ailleurs remplacés en partie par les ions hydrogène et passent dans la solution:



$$H^+ + M^+_{\text{Verre}} = H^+_{\text{Verre}} + M^{\bullet}$$

M^+ pouvant être, suivant la variété du verre, les ions lithium, sodium ou un autre métal alcalin. Cette équation générale d'échange a pour constante d'échange

$$K_{\text{éch}} = \frac{a_{H^+} a_{M^+_{\text{Verre}}}}{a_{H^+_{\text{Verre}}} a_{M^+}}. \qquad (7.68)$$

La valeur de la constante d'échange dépend des propriétés du verre et de la température; pour les électrodes de verre ordinaires et à la température ambiante elle varie dans les limites de 10^{-10} à 10^{-14}. En supposant que dans le verre de la variété considérée la somme des activités des ions hydrogène et des ions métal alcalin soit constante, c.-à-d. que

$$a_{H^+_{\text{Verre}}} + a_{M^+_{\text{Verre}}} = a,$$

on peut récrire l'expression pour la constante d'échange

$$K_{éch} = \frac{a_{H^+}\left(a - a_{H^+_{Verre}}\right)}{a_{H^+_{Verre}} a_{M^+}}. \qquad (7.69)$$

La solution de cette équation par rapport à la quantité $\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{Verre}}}$ donne

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{Verre}}} = \frac{a_{H^+} + K_{éch} a_{M^+}}{a}. \qquad (7.70)$$

En substituant à $a_{H^+}/a_{H^+_{Verre}}$ figurant dans l'équation pour le potentiel d'électrode du verre sa valeur tirée de (7.66), on aboutit à

$$\varepsilon_{Verre} = \varepsilon^0_{Verre} + b^0 \lg (a_{H^+} + K_{éch} a_{M^+}), \qquad (7.71)$$

où la quantité $\frac{RT}{F} \ln a$, constante pour une électrode donnée, est incluse dans le potentiel standard ε^0_{Verre} de l'électrode de verre.

Il s'ensuit que le potentiel de l'électrode de verre est généralement déterminé par l'activité des ions hydrogène et des ions métal alcalin. Pour

$$a_{H^+} \gg K_{éch} a_{M^+},$$

relation valable pour les solutions acides ainsi que (à cause de la faible valeur de $K_{éch}$) en cas des solutions neutres et faiblement basiques au pH allant jusqu'à 10 à 12, l'équation (7.71) se trouve simplifiée :

$$\varepsilon_{Verre} = \varepsilon^0_{Verre} + b^0 \lg a_{H^+} = \varepsilon^0_{Verre} - b^0 \text{ pH}. \qquad (7.72)$$

Dans ces solutions le potentiel de l'électrode de verre ne dépend que de l'activité des ions hydrogène, aussi l'électrode de verre peut-elle servir d'électrode indicatrice pour la détermination du pH. Lorsque

$$a_{H^+} \ll K_{éch} a_{M^+},$$

c.-à-d. dans le domaine basique, l'équation (7.67) se voit également simplifier

$$\varepsilon_{Verre} = \varepsilon^{0'}_{Verre} + b^0 \lg a_{M^+}, \qquad (7.73)$$

où la valeur de ε^0_{Verre} comporte un terme comprenant la constante d'échange

$$2{,}303 \frac{RT}{F} \lg K_{éch}.$$

Il ressort de l'expression (7.73) que dans les solutions basiques le potentiel de l'électrode de verre dépend de l'activité du cation de l'alcali et, par voie de conséquence, que l'on peut utiliser cette

électrode comme électrode indicatrice dans la détermination de l'activité des ions du métal alcalin correspondant. Si la solution d'alcali est la seule source de cations, on a

$$a_{M^+} = a_{OH^-},$$

et puisque

$$a_{H^+}a_{OH^-} = K_e,$$

on pourra écrire pour le domaine basique des solutions, au lieu de (7.73),

$$\varepsilon_{Verre} = \varepsilon^{0''}_{Verre} - 2{,}303\frac{RT}{F}\lg a_{H^+} = \varepsilon^{0''}_{Verre} + b^0\,pH, \qquad (7.74)$$

d'où l'on déduit que dans les solutions acides et basiques le potentiel de l'électrode de verre est fonction de l'activité des ions hydrogène. A chaque domaine des solutions correspond d'ailleurs une valeur propre du potentiel standard ε^0 de l'électrode de verre, alors que les droites ε^0-pH dans les domaines acide et basique ont des pentes égales en valeur mais de signes contraires. La variation du potentiel de l'électrode de verre en fonction du pH se traduit par une courbe ayant un maximum (fig. 21) dont la position dépend de la variété du verre et est déterminée par la constante d'échange.

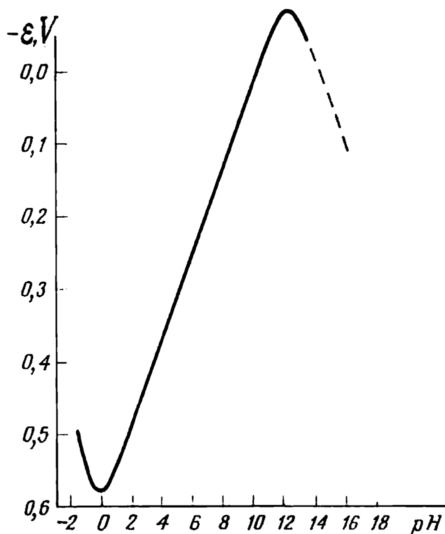


Fig. 21. Relation entre le potentiel d'une électrode de verre et le pH de la solution

Pour mesurer le potentiel d'une électrode de verre, on l'insère dans un système électrique qui se présente sous la forme d'une mince membrane entourée d'un côté, par la solution à examiner et, de l'autre, par une solution au pH invariable *. A chacune des solutions on branche des électrodes de référence, le plus souvent des électrodes à argent-chlorure d'argent. Les potentiels de chaque côté

* Certains modèles de l'électrode de verre prévoient, au lieu de la solution au pH constant, un métal ou alliage à bas point de fusion (notamment l'alliage de Wood) que l'on dépose sous forme d'une mince couche sur l'une des surfaces de la membrane. Les électrodes de verre de ce genre s'appellent *électrodes métallisées*.

de la membrane de verre sont déterminés par les réactions d'échange correspondantes; toutefois, d'un côté le potentiel reste constant, alors que de l'autre il varie avec la composition de la solution conformément aux équations déduites ci-dessus. Ainsi donc, le potentiel d'une électrode de verre est la différence entre les potentiels survenant des deux côtés de la membrane. Si les deux côtés de la membrane étaient identiques, le potentiel de l'électrode de verre se trouverait nul, à condition que l'on utilise une seule et même solution. Or, on n'observe pas, en réalité, de coïncidence complète des propriétés des deux côtés de la membrane, cette dissemblance provoquant l'apparition d'une certaine différence des potentiels, appelée *potentiel d'asymétrie* de l'électrode de verre. On l'inclut dans la valeur du potentiel standard de cette électrode.

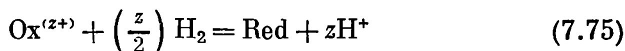
Les présentes considérations sur l'électrode de verre sont conformes à la théorie thermodynamique de l'électrode de verre, élaborée par le chercheur soviétique Nikolski (1937) et fondée sur l'hypothèse de l'existence d'un échange d'ions entre le verre et la solution. Des hypothèses semblables furent émises par Dole (1934) dans sa théorie quantomécanique de l'électrode de verre. Les travaux d'Izmaïlov, Schwabe et de certains autres savants ouvrirent des horizons nouveaux à la théorie du fonctionnement de l'électrode de verre.

7.4. Potentiels standard d'électrode

7.4.1. TABLE DES POTENTIELS STANDARD D'ÉLECTRODE

Il découle de l'équation générale pour le potentiel d'électrode (7.14) qu'à une température donnée la valeur du potentiel de toute électrode est déterminée par la composition du système et par son potentiel standard dont l'importance ne dépend pas des activités des protagonistes de la réaction à l'électrode et constitue une constante caractéristique de l'électrode considérée. Le *Tableau 34* donne les valeurs des potentiels standard de certaines électrodes d'après l'échelle d'hydrogène; elle indique également les réactions d'électrode correspondantes.

Les potentiels standard sont rapportés à $t = 25$ °C; leurs valeurs pour d'autres températures peuvent être trouvées à partir des coefficients de température isothermes correspondants, eux aussi portés dans le *Tableau 34*. Les coefficients isothermes répondent à la réaction



$$Ox^{(z+)} + \left(\frac{z}{2}\right) H_2 = Red + zH^+ \qquad (7.75)$$

intervenant dans un système électrochimique



$$M \mid H_2 \mid P^{+} \mid \text{électrolyte} \mid (\text{électrode}) \mid M$$

Tableau 34

Potentiels standard d'électrode (à 25 °C) et leurs coefficients de température isothermes

Electrode	Réaction à l'électrode	ε^0, V	$\left(\frac{d\varepsilon^0}{dT}\right)\cdot 10^3$, V/degré
$N_3^- \mid N_2$, Pt	$^3/_2 N_2 + e^- = N_3^-$	—3,2	—
$Li^+ \mid Li$	$Li^+ + e^- = Li$	—3,045	—0,534
$Rb^+ \mid Rb$	$Rb^+ + e^- = Rb$	—2,925	—1,245
$Cs^+ \mid Cs$	$Cs^+ + e^- = Cs$	—2,923	—1,197
$K^+ \mid K$	$K^+ + e^- = K$	—2,925	—1,080
$Ra^{2+} \mid Ra$	$Ra^{2+} + 2e^- = Ra$	—2,916	—0,59
$Ba^{2+} \mid Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	—2,906	—0,395
$Ca^{2+} \mid Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	—2,866	—0,175
$Na^+ \mid Na$	$Na^+ + e^- = Na$	—2,714	—0,772
$La^{3+} \mid La$	$La^{3+} + 3e^- = La$	—2,522	—0,085
$Mg^{2+} \mid Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	—2,363	+0,103
$Be^{2+} \mid Be$	$Be^{2+} + 2e^- = Be$	—1,847	+0,565
HfO_2, $H^+ \mid Hf$	$HfO_2 + 4H^+ + 4e^- = Hf + 2H_2O$	—1,7	—
$Al^{3+} \mid Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	—1,662	+0,504
$Ti^{2+} \mid Ti$	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	—1,628	—
$Zr^{4+} \mid Zr$	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	—1,529	—
$V^{2+} \mid V$	$V^{2+} + 2e^- = V$	—1,186	—
$Mn^{2+} \mid Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	—1,180	—0,08
$WO_4^{2-} \mid W$	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = W + 8OH^-$	—1,05	—
$Se^{2-} \mid Se$	$Se + 2e^- = Se^{2-}$	—0,77	—
$Zn^{2+} \mid Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	—0,7628	+0,091
$Cr^{3+} \mid Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	—0,744	+0,468
$SbO_2^- \mid Sb$	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Sb + 4OH^-$	—0,67	—
$Ga^{3+} \mid Ga$	$Ga^{3+} + 3e^- = Ga$	—0,529	+0,67
$S^{2-} \mid S$	$S + 2e^- = S^{2-}$	—0,51	—
$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	—0,4402	+0,052
Cr^{3+}, $Cr^{2+} \mid Pt$	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	—0,408	—
$Cd^{2+} \mid Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	—0,4029	—0,093
Ti^{3+}, $Ti^{2+} \mid Pt$	$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	—0,369	—
$Tl^+ \mid Tl$	$Tl^+ + e^- = Tl$	—0,3363	—1,327
$Co^{2+} \mid Co$	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	—0,277	+0,06
$Ni^{2+} \mid Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	—0,250	+0,06
$Mo^{3+} \mid Mo$	$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$	—0,20	—
$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	—0,136	—0,282
$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	—0,126	—0,451
Ti^{4+}, $Ti^{3+} \mid Pt$	$Ti^{4+} + e^- = Ti^{3+}$	—0,04	—
$D^+ \mid D_2$, Pt	$D^+ + e^- = {}^6/_2 D_2$	—0,0034	—
$H^+ \mid H_2$, Pt	**$H^+ + e^- = {}^1/_2 H_2$**	**±0,000**	**+0,000 (+0,871) ***
$Ge^{2+} \mid Ge$	$Ge^{2+} + 2e^- = Ge$	+0,01	—
Sn^{4+}, $Sn^{2+} \mid Pt$	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,15	—
Cu^{2+}, $Cu^+ \mid Pt$	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,153	+0,073
$Cu^{2+} \mid Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337	+0,008
$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-} \mid Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36	—
$OH^- \mid O_2$, Pt	**$^1/_2 O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$**	**+0,401**	**—0,44**

Suite

Electrode	Réaction à l'électrode	ε^0, V	$\left(\frac{d\varepsilon^0}{dT}\right) \cdot 10^3$, V/degré
$Cu^+ \mid Cu$	$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,521	−0,058
$I^- \mid I_2$, Pt	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,5355	−0,148
$Te^{4+} \mid Te$	$Te^{4+} + 4e^- = Te$	+0,56	—
MnO_4^-, $MnO_4^{2-} \mid Pt$	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,564	—
$Rh^{2+} \mid Rh$	$Rh^{2+} + 2e^- = Rh$	+0,60	—
Fe^{3+}, $Fe^{2+} \mid Pt$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,771	+1,188
$Hg_2^{2+} \mid Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,788	—
$Ag^+ \mid Ag$	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,7991	−1,000
$Hg^{2+} \mid Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,854	—
Hg^{2+}, $Hg^+ \mid Pt$	$Hg^{2+} + e^- = Hg^+$	+0,91	—
$Pd^{2+} \mid Pd$	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0,987	—
$Br^- \mid Br_2$, Pt	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,0652	−0,629
$Pt^{2+} \mid Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1,2	—
Mn^{2+}, $H^+ \mid MnO_2$, Pt	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23	−0,661
Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, $H^+ \mid Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	−1,263
Tl^{3+}, $Tl^+ \mid Pt$	$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	+1,25	+0,89
$Cl^- \mid Cl_2$, Pt	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,3595	−1,260
Pb^{2+}, $H^+ \mid PbO_2$, Pt	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455	−0,238
$Au^{3+} \mid Au$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,498	—
MnO_4^-, $H^+ \mid MnO_2$, Pt	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1,695	−0,666
Ce^{4+}, $Ce^{3+} \mid Pt$	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+1,61	—
SO_4^{2-}, $H^+ \mid PbSO_4$, PbO_2	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,682	+0,326
$Au^+ \mid Au$	$Au^+ + e^- = Au$	+1,691	—
$H^- \mid H_2$, Pt	$H_2 + 2e^- = 2H^-$	+2,2	—
$F^- \mid F_2$, Pt	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87	−1,830

Remarque. Le *Tableau 34*, rédigé par ordre croissant de la valeur positive des potentiels standard, correspond à la série électrochimique des réactions **d'électrode**. Il comprend la série électrochimique des métaux (*série de tension*).

* Entre parenthèses figure la valeur du coefficient de température thermique du potentiel de l'électrode standard à hydrogène.

où les deux électrodes et l'électrolyte sont exposés à une même température $t = 25$ °C. La variation de la f.é.m. dans un tel système, en cas d'écart de température à la valeur standard $t = 25$ °C, sera déterminée en premier lieu par la différence entre le coefficient de température du potentiel de l'électrode à examiner et celui de l'éléctrode standard à hydrogène. Si l'on admet que le potentiel de l'électrode standard à hydrogène est égal à zéro pour toute température, la nouvelle valeur de la f.é.m. du système (7.71), à la température

choisie, sera égale à la valeur du potentiel standard de l'électrode à examiner (valeur exprimée en échelle d'hydrogène).

La thermodynamique des systèmes électrochimiques enseigne que le premier coefficient isotherme sert de mesure de la variation de l'entropie standard lors du déroulement de la réaction (7.75) dans le sens indiqué, soit

$$\left(\frac{d\varepsilon^0}{dT}\right) = \frac{\Delta S^0}{zF}, \qquad (7.76)$$

et le second sert de mesure de la variation des chaleurs molaires isobares standard

$$\left(\frac{d^2\varepsilon^0}{dT^2}\right) = \frac{\Delta c_p^0}{zFT}. \qquad (7.77)$$

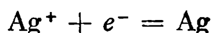
Si l'on connaît les coefficients isothermes, le potentiel standard de toute électrode exposée à une température t différente de 25 °C pourra être calculé d'après l'équation

$$\varepsilon_t^0 = \varepsilon_{25}^0 + \left(\frac{d\varepsilon^0}{dT}\right)(t-25) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\varepsilon^0}{dT^2}\right)(t-25)^2. \qquad (7.78)$$

Etant donné que les seconds coefficients isothermes ne sont connus que pour un nombre très restreint d'électrodes, le calcul est généralement effectué d'après une équation approchée, compte tenu seulement du premier coefficient isotherme

$$\varepsilon_t^0 = \varepsilon_{25}^0 + \left(\frac{d\varepsilon^0}{dT}\right)(t-25). \qquad (7.79)$$

Ainsi, pour l'électrode $Ag^+ | Ag$ qui est le siège d'une réaction



$$Ag^+ + e^- = Ag$$

la valeur du potentiel standard à 55 °C est égale à

$$\varepsilon^0_{Ag^+/Ag\,(55°)} = 0{,}7991 - 1{,}000 \cdot 10^{-3}(55-25) = 0{,}7691 \text{ V}.$$

A partir des valeurs connues du coefficient de température isotherme du potentiel et du coefficient de température thermique de l'électrode standard à hydrogène, on peut trouver la valeur du coefficient de température thermique de n'importe quelle électrode symbolisée

$$\left(\frac{d\varepsilon_E^0}{dT}\right)_{th} = \left(\frac{d\varepsilon_E^0}{dT}\right) + \left(\frac{d\varepsilon_H^0}{dT}\right)_{th} \qquad (7.80)$$

ou, puisque

$$\left(\frac{d\varepsilon_H^0}{dT}\right)_{th} = 0{,}871 \text{ mV/degré},$$

on a

$$\left(\frac{d\varepsilon_E^0}{dT}\right)_{th} = \left(\frac{d\varepsilon_E^0}{dT}\right) + 0{,}871 \text{ mV/degré}.$$

Le *coefficient de température thermique* traduit la variation de la f.é.m. dans un système thermogalvanique *, c.-à.-d. dans un système électrochimique constitué par deux électrodes identiques plongées dans des solutions ayant une même composition et des températures différentes t_1 et t_2. Le coefficient de température thermique est considéré comme positif si dans le système thermogalvanique l'électrode « chaude » sert de pôle positif, en d'autres termes si, avec l'élévation de température, le potentiel d'électrode tend vers des valeurs plus positives. Ainsi, pour un système



le coefficient thermique sera égal à

$$\left(\frac{d\varepsilon^0_{Ag^+/Ag}}{dT}\right)_T = -1{,}000 + 0{,}871 = -0{,}129 \text{ mV/degré},$$

c.-à.-d. que dans ce système l'électrode « chaude » a un potentiel moins positif.

7.4.2. UTILISATION DES VALEURS DES POTENTIELS STANDARD

On a recours aux potentiels standard lorsqu'il s'agit de résoudre de nombreux problèmes liés à l'équilibre chimique en solution. Dans le cas où le potentiel d'électrode coïncide en valeur avec le potentiel standard, c.-à-d. lorsque le second terme de l'équation (7.14) est nul, toute électrode située en aval, dans la série électrochimique, est dans un état plus oxydé qu'une électrode située en amont, c.-à-d. plus près du commencement de la série. Si l'on monte un système électrochimique avec ces deux électrodes, la première d'entre elles sera le siège d'une réaction de réduction, et la seconde, d'une réaction d'oxydation. Le processus s'effectue dans le même sens si les corps actifs des deux électrodes sont en contact direct l'un avec l'autre et que la réaction se déroule suivant la voie chimique. Dans les deux cas, la composition du système changera et les potentiels d'électrode ne correspondront plus aux potentiels standard d'électrode. L'équilibre s'établira dans le système au moment où les potentiels des deux électrodes (ou des deux réactions d'électrode) deviennent égaux. Le système accède à cet état lorsqu'un rapport déterminé s'établit entre les activités des entités participant à la réaction, rapport correspondant à la constante d'équilibre de cette réaction.

---

* On envisage ici le système thermogalvanique le plus simple. En général, les électrodes faisant partie d'un système galvanique peuvent être différentes de par leur nature et pas nécessairement réversibles. Elles peuvent être en contact avec des solutions de composition différente.

Considérons les systèmes rédox Ce^{3+}, Ce^{4+} et Fe^{2+}, Fe^{3+}. Le potentiel d'électrode du premier système à 25 °C est donné par

$$\varepsilon_{Ce^{3+},\, Ce^{4+}} = 1,61 + 0,059 \lg \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}}, \tag{7.81}$$

et le potentiel d'électrode du second système se traduit par

$$\varepsilon_{Fe^{2+},\, Fe^{3+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \tag{7.82}$$

L'équilibre dans un système contenant les ions cérium et fer s'établira lorsque leurs potentiels seront égaux. On pourra alors écrire, en partant des équations (7.81) et (7.82),

$$1,61 + 0,059 \lg \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \tag{7.83}$$

En conséquence, à l'état d'équilibre on a

$$\frac{a_{Ce^{3+}} a_{Fe^{3+}}}{a_{Ce^{4+}} a_{Fe^{2+}}} = 10^{\frac{1,61-0,77}{0,059}} = 10^{14}. \tag{7.84}$$

Si l'on ajoute à une solution contenant des ions ferriques et ferreux une solution contenant des ions cériques et céreux, la réaction se déroulera dans le sens de l'oxydation des ions fer divalents et de la réduction des ions cérium tétravalents. A l'état d'équilibre le fer sera oxydé pratiquement à fond en ions ferriques, et le cérium sera réduit en ions céreux. L'importance du potentiel d'oxydation du système Ce^{3+}, Ce^{4+} permet son utilisation dans l'analyse chimique volumétrique (cérimétrie).

Il en va de même lorsqu'on mélange des solutions de Fe^{2+}, Fe^{3+} et de Sn^{2+}, Sn^{4+}; en l'occurrence, le fer se réduit et l'étain s'oxyde. A l'état d'équilibre, comme il ressort de la valeur des potentiels standard

$$\frac{a^2_{Fe^{3+}} a_{Sn^{2+}}}{a^2_{Fe^{2+}} a_{Sn^{4+}}} = 10^{\frac{0,15-0,77}{0,03}} = 10^{-20,7}, \tag{7.85}$$

la quasi-totalité du fer dissous sera présente sous forme d'ions divalents. Pour cette raison, les solutions de sels d'étain divalent sont utilisées pour la réduction quantitative des ions ferriques en ions ferreux et pour la réalisation de plusieurs autres réactions de réduction.

Des phénomènes analogues sont à l'origine du déplacement des métaux, dans les solutions de leurs sels, par d'autres métaux, situés plus près du commencement de la série électrochimique. Ce phénomène est appelé *cémentation* ou *déplacement par contact* et il trouve de larges applications dans la technique. On rencontre souvent

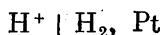
dans la pratique des cas de déplacement par contact du cuivre par le fer dans les solutions de sels simples de cuivre. Ici, comme il ressort des valeurs des potentiels standard, on a pour l'état d'équilibre

$$\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 10^{-26}. \quad (7.86)$$

Par conséquent, si une solution de sel de cuivre est en contact avec une quantité suffisante de fer métallique, le phénomène de solubilisation du fer et celui de déposition du cuivre continueront jusqu'à ce que le rapport des activités de leurs ions satisfasse à l'équation (7.86). Cette équation met en évidence que pour une activité des ions ferreux égale à l'unité, celle des ions cuivre se chiffre par 10^{-26}, c.-à-d. que la solution est quasi totalement dépourvue d'ions cuivre divalents.

Si les électrodes se situent assez près l'une de l'autre dans la série électrochimique, comme c'est le cas de Sn^{2+}, Sn^{4+} et de Cu^{+}, Cu^{2+}, la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction sera peu différente de l'unité, de sorte que si l'on mélange des solutions contenant des couples rédox de ce genre, l'équilibre de l'oxydoréduction subit un déplacement peu appréciable.

La plupart des phénomènes électrochimiques s'effectue en contact avec l'eau et l'air. Pour cette raison, la position d'une électrode donnée dans la série électrochimique par rapport aux électrodes



$$H^+ \mid H_2, Pt$$

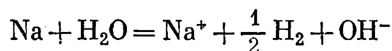
et



$$OH^- \mid O_2, Pt$$

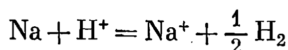
notées en caractères gras au *Tableau 34*, est particulièrement importante au point de vue pratique et théorique.

Toutes les électrodes ayant un potentiel plus négatif que celui de l'électrode à hydrogène sont thermodynamiquement instables dans les solutions aqueuses. Les réactions correspondant à ces électrodes doivent se dérouler d'une façon spontanée dans le sens de la formation de corps plus oxydés parallèlement avec une décomposition de l'eau et un dégagement d'hydrogène gazeux à partir de l'eau. C'est ainsi que le sodium métallique ($\varepsilon^0_{Na^+/Na} = -2{,}71$ V) doit décomposer l'eau et passer à l'état ionique d'après l'équation



$$Na + H_2O = Na^+ + \frac{1}{2} H_2 + OH^-$$

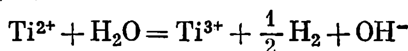
ou, en milieu acide, d'après l'équation



$$Na + H^+ = Na^+ + \frac{1}{2} H_2$$

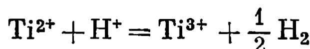
Le rapport de l'activité des ions sodium à celle des ions hydrogène, auquel s'établit l'équilibre, est à peu près égal à 10^{93}. Un tel rapport n'est point réalisable dans les solutions acides, où l'activité des ions hydrogène a_{H^+} est voisine de l'unité, ni dans les solutions basiques, où elle se chiffre par 10^{-14} environ, aussi le sodium métallique est-il toujours instable quand il est mis en contact avec de l'eau.

Autre exemple : étant donné que le potentiel standard du système rédox Ti^{2+}, Ti^{3+} est notablement plus négatif que celui de l'électrode à hydrogène ($\varepsilon^0_{Ti^{2+}/Ti^{3+}} = -0,37$ V), dans les solutions aqueuses de sels du titane divalent doit intervenir d'une façon spontanée une réaction d'oxydation des ions Ti^{2+} en ions Ti^{3+} avec décomposition simultanée de l'eau



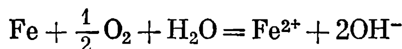
$$Ti^{2+} + H_2O = Ti^{3+} + \frac{1}{2} H_2 + OH^-$$

ou, en milieu acide,



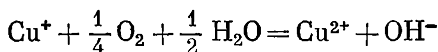
$$Ti^{2+} + H^+ = Ti^{3+} + \frac{1}{2} H_2$$

Toutes les électrodes dont les potentiels sont moins positifs que le potentiel de l'électrode à oxygène sont thermodynamiquement instables au contact de l'air et de l'eau. Dans ces cas on observe une réduction spontanée de l'oxygène et sa transformation en eau ou en peroxyde d'hydrogène avec oxydation simultanée des métaux ou d'autres corps correspondants. Ainsi, par exemple, le fer métallique ($\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V) réagit avec l'oxygène de l'air



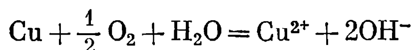
$$Fe + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2OH^-$$

les ions cuivre monovalent ($\varepsilon^0_{Cu^+/Cu^{2+}} = +0,154$ V) s'oxydent en solution, eux aussi spontanément, en ions divalents



$$Cu^+ + \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O = Cu^{2+} + OH^-$$

alors que le cuivre métallique ($\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ V) passe à l'état d'ions divalents, tout en réduisant simultanément l'oxygène :

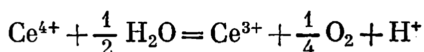


$$Cu + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = Cu^{2+} + 2OH^-$$

De cette manière, si l'électrode considérée est située dans la série électrochimique entre l'électrode à hydrogène et l'électrode à oxygène, la décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène, lors du contact de cette électrode avec une solution aqueuse, sera thermodynamiquement improbable. Toutefois, la réaction de réduction de l'oxygène reste toujours possible, aussi une électrode de ce type est-elle thermodynamiquement instable en présence de l'eau

et de l'air. Or, si la solution aqueuse est dégazée et que l'on remplace l'air au-dessus de cette solution par une atmosphère inerte, la réduction de l'oxygène sera alors exclue et l'électrode sera rendue thermodynamiquement stable. Dans ces conditions on peut réaliser le potentiel réversible de l'électrode et mesurer sa valeur par rapport à une électrode de référence appropriée.

Enfin, les électrodes aux potentiels plus positifs que le potentiel de l'électrode à oxygène équilibrée sont thermodynamiquement instables et doivent décomposer l'eau en dégageant de l'oxygène gazeux. Ainsi, si l'on en juge d'après la valeur du potentiel standard des ions cériques et céreux, égale à +1,61 V, les ions cérium tétravalent doivent, dans les solutions aqueuses, se réduire d'une façon spontanée avec décomposition simultanée de l'eau et formation d'oxygène:



$$Ce^{4+} + \frac{1}{2} H_2O = Ce^{3+} + \frac{1}{4} O_2 + H^+$$

Pour pouvoir évaluer la stabilité thermodynamique des électrodes dans les solutions aqueuses, il est utile de se servir du diagramme (fig. 22) dans lequel sont présentés les potentiels réversibles de l'électrode à oxygène (ligne *a*) et de l'électrode à hydrogène (ligne *b*) sous forme d'une fonction de la concentration en ions hydrogène pour les pH allant de 0 jusqu'à 14. La zone *1* située en-dessous de la ligne des potentiels d'équilibre de l'électrode à hydrogène correspond au domaine de décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène. La zone *3* située au-dessus de la ligne des potentiels d'équilibre de l'électrode à oxygène correspond au domaine de décomposition de l'eau avec formation d'oxygène. Dans la zone *2* comprise entre les lignes des potentiels d'équilibre de l'électrode à hydrogène et de l'électrode à oxygène, l'eau ne doit pas se décomposer; ici, au contraire, la formation de l'eau est possible à partir de l'hydrogène et de l'oxygène. En l'absence de ces gaz, les électrodes dont les potentiels se trouvent dans la zone *2* seront thermodynamiquement instables. A l'aide de ce diagramme, il est facile de présager le comportement probable de n'importe quelle électrode dans les solutions aqueuses, à condition de connaître la valeur de son potentiel pour un pH donné. La figure 22 donne également une caractéristique de la stabilité thermodynamique de l'eau à 25 °C et sous pression atmosphérique suivant le pH de la solution et la valeur du potentiel d'électrode.

En se servant des données du *Tableau 34*, il ne faut pas perdre de vue que les conclusions qui en découlent sont les plus probables au point de vue thermodynamique seulement; elles se bornent à indiquer la possibilité ou l'impossibilité thermodynamique de telle ou telle réaction. Dans les conditions réelles, des divergences par rapport aux conclusions tirées ne sont pas exclues et les phénomènes

intervenant dans la réalité peuvent parfois être différents de ceux qui ont été escomptés en partant des considérations thermodynamiques générales. Les écarts éventuels de ce genre ont tout d'abord pour cause le fait que les équations thermodynamiques traduisant les potentiels d'électrode perdent leur sens lorsque les activités des entités participant à la réaction d'électrode sont infiniment faibles. Si l'activité d'un seul participant de la réaction se trouve égale

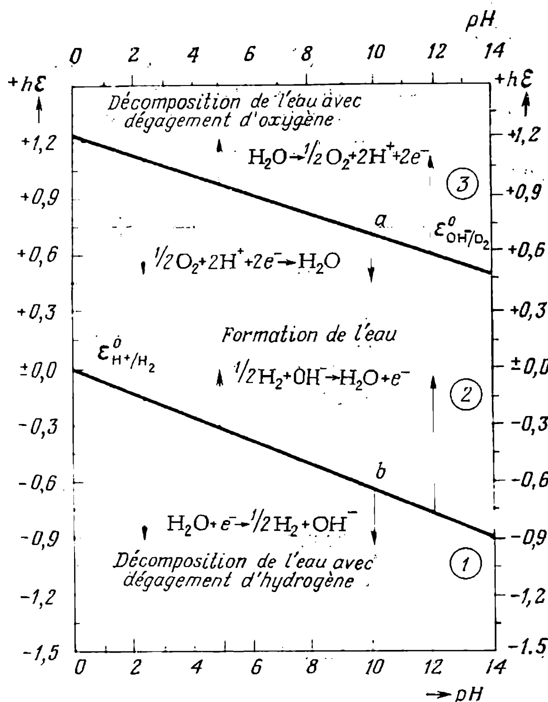


Fig. 22. Diagramme des domaines de la stabilité électrochimique de l'eau

à zéro, les potentiels des électrodes doivent devenir infiniment grands en valeur absolue. Or, il n'en est pas ainsi en realité. Pour toute électrode il y a une valeur limite de l'activité, au-dessous de laquelle l'équation thermodynamique du potentiel d'électrode cesse d'être en accord avec l'expérience. Toutefois, avant d'avoir atteint cette limite, la nature de la réaction à l'électrode, qui détermine la valeur du potentiel, subit généralement une modification; c'est donc aussi la nature de l'électrode elle-même qui se voit modifier, de même que la variation du potentiel avec la composition du système, propriété caractéristique de toute électrode. Ainsi, pour la plupart des électrodes métalliques de première espèce la variation du potentiel

en fonction de l'activité ne sera plus décrite par l'équation thermodynamique correspondant aux électrodes de ce type dès que la concentration aura baissée en-deçà de 10^{-6} ion-g/l. Dans le domaine où l'équation thermodynamique traduisant le potentiel d'électrode en équilibre doit s'accorder avec l'expérience, des divergences sont également possibles, dues cette fois au fait que les phénomènes se produisant à l'électrode ne se déroulent pas toujours de façon réversible. Or, ceux des phénomènes chimiques irréversibles qui s'effectuent à des vitesses perceptibles ne se prêtent pas, pour autant que l'on sache, à une interprétation thermodynamique. Ils sont soumis aux lois de la cinétique chimique. Il peut se trouver qu'un processus, parfaitement probable au point de vue thermodynamique, ne s'effectuera pas en réalité à cause de ses particularités cinétiques. Il y a enfin des divergences possibles ayant pour origine des phénomènes dont l'interprétation thermodynamique générale des potentiels d'électrode ne tient pas compte, comme par exemple la « passivation » des électrodes.

CHAPITRE VIII

SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES (PILES ÉLECTROCHIMIQUES)

8.1. Principes de classification des systèmes électrochimiques

Compte tenu de la nature de la réaction à l'électrode, on peut classer, non seulement les différents types d'électrodes, mais aussi leurs combinaisons concevables. On distingue trois types fondamentaux de systèmes électrochimiques, appelés souvent *piles électrochimiques.*

Les systèmes du premier type sont constitués par deux électrodes chimiquement équivalentes qui sont le siège d'une même réaction à l'électrode. La f.é.m. de ces systèmes serait nulle si les propriétés physiques des deux électrodes et partant leurs potentiels standard étaient aussi identiques. Si, au contraire, à cause des différences de propriétés physiques des électrodes, leurs potentiels standard ne coïncident pas, la f.é.m. du système sera différente de zéro. Elle est traduite par l'équation

$$E=\varepsilon^0_{\mathrm{dr}}-\varepsilon^0_{\mathrm{g}}=E^0, \qquad (8.1)$$

déduite de l'équation thermodynamique générale (7.12). Les systèmes électrochimiques dans lesquels les électrodes diffèrent entre elles par les propriétés physiques seulement et où la f.é.m. est déterminée par l'équation (8.1) sont appelés *piles physiques.* En règle générale, dans les conditions considérées, l'une des deux électrodes du circuit physique est dans un état plus stable, et l'autre, dans un état moins stable. L'énergie libre résultant du passage de l'électrode d'un état moins stable à un état plus stable constitue la source d'énergie électrique dans les piles physiques.

Les systèmes du deuxième type comportent deux électrodes équivalentes en ce qui concerne leurs propriétés physiques, la composition chimique qualitative et la nature de la réaction à l'électrode. La seule différence entre elles réside dans le fait que l'activité d'une (ou de plusieurs) entités participant aux réactions n'est pas la même à chacune des électrodes. Dans ce cas, on obtient pour la f.é.m. du système, en partant de l'équation (7.12) et en prenant en

compte l'égalité des potentiels standard des deux électrodes:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{k_2} a_{n_2}}{a_{k_1} a_{n_1}}, \qquad (8.2)$$

où k et n sont les entités participant à la réaction d'électrode et ayant des activités différentes à chacune des électrodes. Les systèmes électrochimiques dans lesquels les électrodes ne diffèrent l'une de l'autre que par l'activité (la concentration) des entités participant à la réaction d'électrode et où la f.é.m. est déterminée par l'équation (8.2) sont appelés *piles de concentration.* L'énergie de transfert d'un corps d'une activité plus forte vers une activité moins forte sert de source d'énergie électrique dans les piles de concentration.

Au troisième type de systèmes électrochimiques on rattache les systèmes dans lesquels deux électrodes peuvent être différentes tant par des propriétés chimiques que par des propriétés physiques. Dans ce cas, la f.é.m. du système est traduite par l'équation générale (7.12). Les systèmes électriques de ce genre s'appellent *piles chimiques.* Dans les piles chimiques les réactions chimiques qui y interviennent servent de source d'énergie électrique.

8.2. Types de systèmes électrochimiques

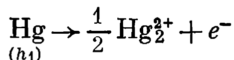
8.2.1. PILES PHYSIQUES

Piles à gravitation. Elles sont généralement constituées de deux électrodes liquides de hauteur différente, fabriquées avec un même métal. Les électrodes sont plongées dans une solution de sel du métal en question. Une pile de ce genre, dont les électrodes à mercure, de hauteur h_1 et h_2 ($h_1 > h_2$), sont plongées dans une solution de sel de mercure HgA, peut être représentée par le schéma suivant:



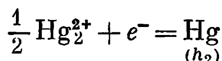
$$\underset{(h_1)}{\mathrm{Hg}} \,|\, \mathrm{HgA} \,|\, \underset{(h_2)}{\mathrm{Hg}}$$

L'électrode la plus haute (h_1) possède une réserve accrue d'énergie libre par rapport à l'électrode moins haute, aussi se dissout-elle pour donner des ions mercure



$$\underset{(h_1)}{\mathrm{Hg}} \rightarrow \frac{1}{2} \mathrm{Hg}_2^{2+} + e^-$$

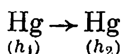
alors qu'à l'électrode de droite les ions mercure perdent leurs charges et l'on observe la déposition du mercure métallique:



$$\frac{1}{2} \mathrm{Hg}_2^{2+} + e^- = \underset{(h_2)}{\mathrm{Hg}}$$

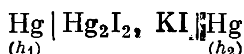
La réaction globale se produisant dans la pile à gravitation consiste donc dans le transfert du mercure de l'électrode haute à l'électrode

basse :



$$\underset{(h_1)}{\mathrm{Hg}} \rightarrow \underset{(h_2)}{\mathrm{Hg}}$$

Cette réaction spontanée se poursuit jusqu'à ce que les hauteurs des électrodes deviennent égales. Il s'ensuit que les piles à gravitation sont des systèmes électrochimiques où l'énergie mécanique ayant pour origine la différence entre les forces de gravité des électrodes (d'où le nom de ces piles) se transforme en énergie électrique par l'entremise des réactions électrochimiques intervenant dans ces systèmes. La f.é.m. des piles à gravitation est fonction de la différence des hauteurs et elle décroît au fur et à mesure de la réduction de cette dernière. La f.é.m. est généralement très faible, notamment pour le mercure elle se chiffre à $20 \cdot 10^{-6}$ V, la différence des hauteurs étant $\Delta h = 100$ cm. Nous donnons ci-dessous quelques valeurs de la f.é.m. pour un système



$$\underset{(h_1)}{\mathrm{Hg}} \,|\, \mathrm{Hg_2I_2},\ \mathrm{KI} \,|\, \underset{(h_2)}{\mathrm{Hg}}$$

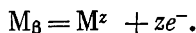
dont certaines valeurs sont calculées d'après la différence des hauteurs Δh à l'aide de l'équation $E = \frac{Mg\Delta h}{zF}$ (où M est la masse moléculaire et g, l'accélération de la pesanteur) et les autres sont mesurées directement :

Δh, cm	32	46	113
$E_{\text{théor}} \cdot 10^6$, V	7,2	9,3	22,9
$E_{\text{exp}} \cdot 10^6$, V	7,4	10,5	21,0

La concordance satisfaisante des valeurs théoriques et expérimentales de la f.é.m. confirme la validité des théories sur la nature de l'énergie électrique engendrée dans les piles à gravitation. La f.é.m. des piles à gravitation peut être portée à plusieurs millivolts si l'on crée une différence plus grande dans la pesanteur des électrodes, au moyen de centrifugeage par exemple. La f.é.m. est aussi très faible dans ce cas et une petite fraction seulement de l'énergie mécanique absorbée par le fonctionnement de la centrifugeuse se transforme en énergie électrique. Les piles de ce genre ne présentent aucun intérêt pratique, leur raison d'être étant simplement de prouver la possibilité de principe d'une production d'énergie électrique dans les systèmes aux électrodes chimiquement équivalentes.

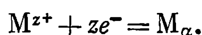
Piles allotropiques. Dans ces piles, ce sont deux variétés allotropiques d'un même métal (M_α et M_β) plongeant dans une solution (ou une masse fondue) d'un composé de ce métal, solution ou masse susceptible de conduire les ions, qui font office d'électrodes. A une température donnée, une seule variété du métal choisi est stable (si

ce n'est pas la température de transition de phase, à laquelle les deux variétés sont en équilibre), l'autre étant dans un état métastable. Une électrode fabriquée avec un métal à l'état métastable (posons M_β) doit posséder une réserve accrue d'énergie libre. Elle remplit la fonction d'électrode négative de l'élément et envoie des ions métal dans la solution:



$$M_\beta = M^z + ze^-.$$

A l'électrode fabriquée avec la variété α stable, la décharge des ions métalliques se produit:



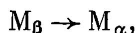
$$M^{z+} + ze^- = M_\alpha.$$

De cette manière, la réaction globale dans une pile allotropique



$$M_\beta \quad A \mid M_\alpha$$

consiste dans le transport du métal à partir de la variété métastable vers la variété stable :



$$M_\beta \rightarrow M_\alpha,$$

c.-à-d. dans une transformation électrochimique de la variété instable en variété stable. D'après la variation de l'énergie libre correspondant à la transformation allotropique on peut calculer la f.é.m. du système ou, inversement, si l'on connaît la f.é.m. qui se prête d'ailleurs assez facilement à la mesure, on pourra déterminer l'énergie libre de la transformation allotropique.

Dans certaines conditions, ces mêmes piles peuvent être utilisées en vue de situer la température d'une transformation allotropique. Si l'on porte la température jusqu'à la valeur à laquelle la variété α se convertit en variété β, les deux électrodes seront constituées par cette dernière et la f.é.m. du système sera nulle ou voisine de zéro. La f.é.m. du système peut être différente de zéro du fait que les énergies libres de deux électrodes fabriquées avec un métal d'une même variété ne doivent pas forcément être égales. C'est le cas, par exemple, des électrodes différant l'une de l'autre par la taille des grains qui les constituent ou subissant des contraintes internes diverses. L'électrode constituée de cristaux plus fins ou subissant une contrainte mécanique excédentaire joue le rôle de pôle négatif de la pile. Elle se dissout, alors qu'à l'autre électrode il y a déposition du métal. En outre, une différence de potentiel peut apparaître même si l'on utilise en tant qu'électrodes les différentes faces d'un monocristal, ces dernières possédant des réserves d'énergie libre différentes. L'électrode constituée par une face possédant une réserve accrue d'énergie superficielle se dissoudra, alors que le métal se déposera sur une face ayant une énergie superficielle plus faible. Il faut toutefois souligner que dans bien des cas semblables la différence de potentiel apparaissant entre deux échantillons différents

d'un même métal ne doit pas être identifiée à la valeur de la f.é.m. réversible.

Les f.é.m. engendrées dans les cas envisagés sont généralement faibles. Toutefois, dans certains phénomènes électrochimiques, notamment ceux de corrosion, elles doivent être prises en considération.

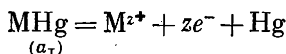
8.2.2. PILES DE CONCENTRATION

Piles de concentration de première espèce. On distingue deux types de piles de concentration : celles de première espèce et celles de deuxième espèce. Parmi les piles de concentration de première espèce on classe les systèmes constitués par deux électrodes d'une même nature mais de titre différent, les deux électrodes plongeant d'ailleurs dans une même solution *. A titre d'exemple de piles de concentration de première espèce on peut citer les piles à amalgame dans lesquelles la différence entre les électrodes se ramène uniquement à l'inégalité des activités du métal dissous dans l'amalgame



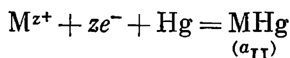
$$\underset{(a_I)}{M, Hg} \,\|\, MA \,\|\, \underset{(a_{II})}{M, Hg}$$

Si $a_I > a_{II}$, le métal se dissoudra à l'électrode de gauche et passera en solution sous forme d'ions correspondants



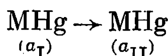
$$\underset{(a_I)}{MHg} = M^{z+} + ze^- + Hg$$

alors qu'à l'électrode de droite il y aura la même réaction mais en sens inverse :



$$M^{z+} + ze^- + Hg = \underset{(a_{II})}{MHg}$$

La réaction globale se ramène au transport du métal de l'amalgame concentré à l'amalgame dilué



$$\underset{(a_I)}{MHg} \rightarrow \underset{(a_{II})}{MHg}$$

et la f.é.m. d'un tel système sera égale à

$$\boldsymbol{E} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}}. \tag{8.3}$$

Le transport s'effectue tant que subsiste la différence entre les concentrations (activités) des amalgames utilisés comme électrodes.

Comme exemple de pile à amalgame on peut citer un élément confectionné avec des amalgames de potassium de différentes acti-

---

* Les piles de ce genre sont parfois appelées piles de concentration de deuxième espèce.

vités et une solution de chlorure de potassium



et dont la f.é.m. est déterminée par la formule

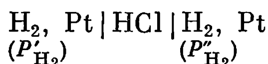
$$E = b^0 \lg \frac{a_I}{a_{II}}.$$

Les ions métalliques étant toujours chargés positivement, la f.é.m. d'une pile à amalgame, écrite sous la forme donnée ci-dessus, sera supérieure à zéro. Turine (1890) jeta les bases de la théorie des piles à amalgame.

Les piles à gaz simples, constituées par deux électrodes à gaz équivalentes dont la seule différence consiste dans l'importance des pressions de gaz, fournissent un autre exemple des piles de concentration. La f.é.m. de ces systèmes peut être trouvée à partir du travail mécanique fourni lors du passage d'une mole de gaz de la haute pression P' à la basse pression P'':

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P'}{P''}. \qquad (8.4)$$

C'est ainsi que la f.é.m. d'une pile à hydrogène

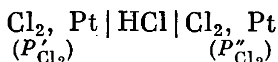


est déterminée par l'équation

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'_{H_2}}{P''_{H_2}}. \qquad (8.5)$$

Dans une telle pile, on observera à l'électrode de gauche une ionisation de l'hydrogène gazeux et à l'électrode de droite, la décharge des ions hydrogène et le passage de l'hydrogène formé dans la phase gazeuse. Le courant positif circule ici de gauche à droite dans le circuit intérieur et, selon la Convention internationale, la f.é.m. sera une grandeur positive.

La f.é.m. d'une pile à chlore gazeux



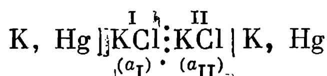
est déterminée par

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P'_{Cl_2}}{P''_{Cl_2}}. \qquad (8.6)$$

Si $P' > P''$, on constatera à l'électrode de gauche une ionisation du chlore avec formation d'ions chlore chargés négativement et à l'électrode de droite, leur décharge suivie du passage des molé-

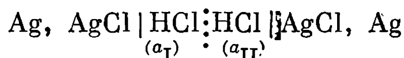
cules de chlore dans la phase gazeuse. Le courant positif circule ici de droite à gauche dans le circuit intérieur et, selon la Convention internationale, la f.é.m. de ce système sera une grandeur négative. Il découle de l'équation (8.4) que pour les gaz du type de l'hydrogène et du chlore, à $z = 2$, la f.é.m. de la pile à gaz se chiffre à 0,03 V environ pour un rapport des pressions $P'/P'' = 10$ et à 25 °C. Pour une pile à oxygène gazeux ($z = 4$), la f.é.m. est égale, dans les mêmes conditions, à 0,015 V.

Piles de concentration de deuxième espèce. Les piles de concentration de deuxième espèce comportent deux électrodes équivalentes plongeant dans des solutions d'un même électrolyte d'activité différente *. Suivant les ions de l'électrolyte par rapport auxquels les électrodes sont réversibles, les piles de concentration de deuxième espèce se subdivisent en *piles cationiques* telles que



$$\mathrm{K, Hg}\,|\,\underset{(a_{\mathrm{I}})}{\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{KCl}}}\vdots\underset{(a_{\mathrm{II}})}{\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{KCl}}}\,|\,\mathrm{K, Hg}$$

et *piles anioniques* telles que



$$\mathrm{Ag, AgCl}\,|\,\underset{(a_{\mathrm{I}})}{\mathrm{HCl}}\vdots\underset{(a_{\mathrm{II}})}{\mathrm{HCl}}\,|\,\mathrm{AgCl, Ag}$$

C'est le phénomène de transport de l'électrolyte à partir de la solution concentrée vers la solution diluée qui engendre une f.é.m. dans les piles de cette espèce. Pour cette raison, les piles de concentration de deuxième espèce sont aussi appelées *piles à transport.* L'existence entre les deux solutions d'une jonction à travers laquelle s'effectue le transport d'ions et où se localise le potentiel de diffusion permet de définir ces piles comme des *piles à jonction liquide.*

Le phénomène de génération d'une f.é.m. dans les piles à transport peut être étudié à partir de l'exemple d'une pile anionique. Soit $a_{\mathrm{I}} > a_{\mathrm{II}}$; l'électrode de gauche sera alors le siège de la réaction



$$\mathrm{Ag} + \mathrm{Cl}_{\mathrm{I}}^{-} = \mathrm{AgCl} + e^{-}$$

qui donne lieu à un transfert d'ions en conformité avec leurs nombres de transport $-t_{+}\mathrm{H}_{\mathrm{I}}^{+} + t_{-}\mathrm{Cl}_{\mathrm{I}}^{-}$. La réaction à l'électrode donne naissance à une molécule de chlorure d'argent, ce qui nécessite la mise en jeu de 1 ion-g de chlore. En même temps, t_{-} ion-g de chlore arriveront à cette électrode à la faveur du transport pour compenser en partie la perte d'ions chlore due à la réaction d'électrode. La réduction globale du nombre d'ions-gramme de chlore, résultant

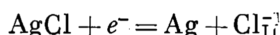
* Les piles de ce genre sont parfois appelées piles de concentration de première espèce.

du passage d'un faraday s'écrit alors

$$-(1-t_-)\,Cl_I^- = -t_+Cl_I^- .$$

En outre, t_+ ion-g d'hydrogène quitteront l'espace situé dans le voisinage immédiat de l'électrode et, de cette manière, la teneur en chlorure d'hydrogène à proximité de l'électrode de gauche se trouvera réduite de t_+ Eq-g.

L'espace entourant l'électrode de droite sera le siège des mêmes réactions mais celles-ci se dérouleront dans le sens inverse, on aura premièrement la transformation du chlorure d'argent en argent métallique et ions chlore



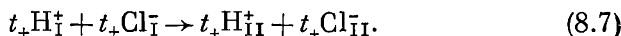
$$AgCl + e^- = Ag + Cl_{II}^-$$

et, deuxièmement, le transport d'ions

$$t_+H_{II}^+ - t_-Cl_{II}^- .$$

La conséquence en est qu'au voisinage de l'électrode de droite la teneur en chlorure d'hydrogène augmentera de t_+ Eq-g.

L'ensemble des phénomènes se produisant à l'électrode peut s'exprimer par une équation générale de la réaction électrochimique dans la pile anionique



$$t_+H_I^+ + t_+Cl_I^- \rightarrow t_+H_{II}^+ + t_+Cl_{II}^- . \qquad (8.7)$$

On voit donc que le transport de t_+ Eq-g de chlorure d'hydrogène à partir de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée est la source d'énergie électrique dans une pile de concentration donnée. En partant des équations (7.7) et (8.7), on déduit l'expression suivante pour la f.é.m. d'une pile anionique:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H_{(I)}^+}^{t_+}\,a_{Cl_{(I)}^-}^{t_+}}{a_{H_{(II)}^+}^{t_+}\,a_{Cl_{(II)}^-}^{t_+}} \qquad (8.8)$$

ou

$$E = t_+\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H_{(I)}^+}a_{Cl_{(I)}^-}}{a_{H_{(II)}^+}a_{Cl_{(II)}^-}}, \qquad (8.9)$$

étant donné que $E^0 = \varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0$ doit être égale à zéro pour un système à deux électrodes équivalentes connectées en opposition ($\varepsilon_1^0 = -\varepsilon_2^0$).

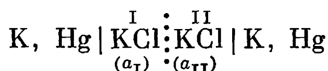
En recourant à la relation (2.4) pour mettre en rapport l'activité moyenne de l'électrolyte et les activités de ses ions individuels, on peut écrire que

$$a_+a_- = a_\pm^2$$

et obtenir, au lieu de (8.9), l'équation suivante:

$$E = 2t_+\,2{,}303\,\frac{RT}{F}\,\lg\frac{a_{\pm HCl_{(I)}}}{a_{\pm HCl_{(II)}}}. \qquad (8.10)$$

En procédant de la sorte, on déduit également l'équation pour la f.é.m. d'une pile cationique. Ainsi, pour une pile à amalgame



est valable l'équation

$$E = -2t_{-}\,2{,}303\,\frac{RT}{F}\,\lg\frac{a_{\pm KCl(I)}}{a_{\pm KCl(II)}}. \quad (8.11)$$

Il ressort des équations (8.10) et (8.11) que la mesure de la f.é.m. d'une pile à transport avec différentes concentrations de l'électrolyte permet de trouver les nombres de transport des ions fournis par cet électrolyte.

Pour les piles de concentration, l'équation thermodynamique générale déterminant la f.é.m. des systèmes électrochimiques réversibles se trouve simplifiée. On voit disparaître dans cette équation la valeur de la f.é.m. standard E^0, de sorte qu'il n'y reste que le terme caractérisant l'influence qu'exercent les entités participant à la réaction électrochimique sur la valeur de la f.é.m.

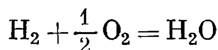
8.2.3. PILES CHIMIQUES

On divise d'ordinaire les piles chimiques en piles simples et piles complexes. Dans les piles chimiques simples l'une des électrodes est réversible par rapport aux cations de l'électrolyte et l'autre, par rapport à ses anions. Dans les piles complexes cette condition n'est pas remplie.

Piles chimiques simples. Dans une pile à hydrogène et à oxygène de type



l'énergie chimique provenant de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène qui conduit à l'eau



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

sert de source d'énergie électrique. En appliquant à cette réaction l'équation générale (7.7), on obtient l'expression suivante pour la f.é.m. de la pile à hydrogène et à oxygène:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln P_{H_2}P_{O_2}^{1/2}. \quad (8.12)$$

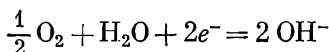
On peut aboutir à la même équation en examinant les demi-réactions d'électrode. L'électrode à hydrogène est le siège de la réaction

d'ionisation de l'hydrogène



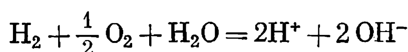
$$H_2 = 2H^+ + 2e^-$$

et l'électrode à oxygène, de la réaction d'ionisation de l'oxygène, qui conduit aux ions oxhydrile



$$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- = 2\,OH^-$$

L'ensemble des réactions à l'électrode se traduit par la réaction globale de la pile chimique



$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = 2H^+ + 2\,OH^-$$

d'où l'on tire, compte tenu de (7.7),

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} a_{H_2O}}{a_{H^+}^2 a_{OH^-}^2}.$$

Il est possible de transformer cette équation en posant $a_{H_2O} = 1$ et en prenant en considération que $a_{H^+} a_{OH^-} = K_e$. Cette transformation conduit à l'expression

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln K_e + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}, \qquad (8.13)$$

qui coïncide avec l'équation (8.12) pour

$$E^0 = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln K_e.$$

A 25 °C,

$$E^0 = \varepsilon^0_{H^+/H_2} + \varepsilon^0_{OH^-/O_2} - \frac{RT}{F} \ln K_e = 0{,}00 + 0{,}41 - 0{,}0592 \lg 10^{-14}.$$

d'où l'on tire

$$E^0 = 0{,}00 + 0{,}41 + 0{,}83 = 1{,}24 \text{ V}$$

et

$$E = 1{,}24 + 0{,}031 \lg P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}. \qquad (8.14)$$

L'équation (8.14) fait ressortir que la f.é.m. d'une pile à hydrogène et à oxygène est fonction des pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène et qu'elle augmente avec leur accroissement suivant une loi logarithmique. Elle ne dépend pas du pH du milieu et doit avoir la même valeur dans l'eau pure et dans les solutions d'une base ou d'un acide. La conductibilité de l'eau pure étant très faible, on utilise en pratique des solutions alcalines, le plus souvent une solution de KOH. Pour cette raison, il serait plus correct d'écrire une pile à hydrogène et à oxygène de la manière suivante :



$$M_1,\ H_2 \mid KOH \mid O_2,\ M_2$$

A l'heure actuelle, étant donné le problème posé par la transformation directe de l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique, les piles de ce type revêtent un intérêt toujours croissant pour les chercheurs.

Un autre exemple des piles chimiques simples est donné par la *pile* (ou l'*élément*) *étalon Weston*



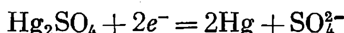
$$Cd, Hg \mid CdSO_4 \mid Hg_2SO_4, Hg$$

dont la f.é.m. se distingue par une très grande constance dans le temps et un faible coefficient de température. Dans la pile Weston l'électrode de gauche est réversible par rapport aux ions cadmium



$$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$$

et l'électrode de droite, par rapport aux ions sulfate



$$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$$

La réaction globale s'effectuant dans la pile s'écrit



$$Cd + Hg_2SO_4 = Cd^{2+} + SO_4^{2-} + \quad Hg$$

On en déduit (compte tenu de la constance d'activité des solides) que la f.é.m. de la pile Weston doit être décrite par l'équation

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm CdSO_4} \qquad (8.15)$$

Par conséquent, la f.é.m. en est déterminée par l'activité de la solution de sulfate de cadmium. Quand il s'agit de mesurer, dans la pratique électrochimique, la f.é.m. des systèmes étudiés par la méthode de compensation de Poggendorff, on recourt le plus souvent à une pile Weston contenant une solution saturée de sulfate de cadmium. L'électrode à amalgame dans cette pile titre 12,5 % de cadmium. La valeur de la f.é.m. d'une pile Weston saturée, à une température voisine de 20 °C, peut être déterminée d'après l'équation

$$E_t = 1{,}0183 - 4{,}0 \cdot 10^{-5}(t - 20). \qquad (8.16)$$

Un troisième exemple des piles simples est donné par l'accumulateur au plomb, dit encore *accumulateur acide* (ou *accumulateur Planté*)



$$Pb, PbSO_4 \mid H_2SO_4 \mid PbO_2, Pb$$

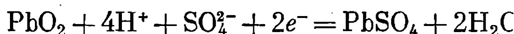
Dans cet accumulateur on prévoit deux électrodes de deuxième espèce: une électrode à sulfate de plomb, réversible par rapport aux ions sulfate, et une électrode à dioxyde de plomb, réversible par rapport aux ions oxhydrile et par voie de conséquence, comme toute électrode métal-oxyde, par rapport aux ions hydrogène aussi. Les réactions génératrices de courant qui se déroulent dans cet accumulateur s'écrivent comme suit:

à l'électrode à sulfate de plomb il se produit une oxydation



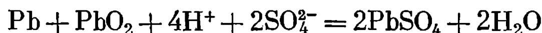
$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$$

à l'électrode à dioxyde de plomb il se produit une réduction



$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$$

au total



$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

la f.é.m. de la pile sera donc

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^4 a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{H_2O}^2} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^2 a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2O}}. \qquad (8.17)$$

Etant donné que

$$a_{H^+}^2 a_{SO_4^{2-}} = a_{H_2SO_4},$$

où $a_{H_2SO_4}$ est l'activité globale de H_2SO_4, on peut écrire pour la f.é.m. de l'accumulateur au plomb, au lieu de (8.17),

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} \qquad (8.18)$$

ou, à 25 °C,

$$E = 2{,}04 + 0{,}059 \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}. \qquad (8.19)$$

Dans les accumulateurs au plomb on utilise des solutions concentrées d'acide sulfurique ; aussi l'activité de l'eau a_{H_2O} ne sera-t-elle pas constante en l'occurrence et l'on ne saurait l'inclure dans la valeur de E^0.

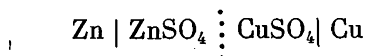
Les réactions génératrices de courant qui sont à l'origine de l'équation (8.18) sont en accord avec la théorie dite de la double sulfatation due à Gladstone et Trybe. Selon cette théorie, la matière des deux électrodes se voit convertir en sulfate de plomb lors de la décharge. Lorsqu'elles deviennent de composition chimique équivalente, c.-à-d. lorsqu'elles deviennent des électrodes de deuxième espèce $SO_4^{2-} | PbSO_4, Pb$, la f.é.m. de la pile accuse une chute pratiquement jusqu'à zéro. Le produit des réactions d'électrode — le sulfate de plomb solide — possède la propriété de se maintenir à la surface des électrodes. De ce fait, lorsque le courant passe en sens inverse (si une source extérieure quelconque de courant continu est branchée au circuit), les réactions se déroulent de droite à gauche, dans le sens de la régénération des substances génératrices de courant initiales, du plomb métallique et du dioxyde de plomb. A l'issue de la régénération, le système électrochimique peut de nouveau devenir une source d'énergie électrique, c.-à-d. qu'il est capable de fonctionner comme accumulateur électrochimique d'éner-

gie électrique. Les cycles de décharge et de chargement qui viennent d'être décrits peuvent se répéter plusieurs fois, et après chaque nouveau chargement l'état initial du système se rétablit. Pour cette raison, les accumulateurs sont parfois appelés aussi *piles secondaires*, à la différence des *piles primaires* (telle la pile Weston) dans lesquelles la mise en jeu de l'énergie fournie par les réactions chimiques qui s'y déroulent n'est possible qu'une seule fois.

La pile qui vient d'être étudiée fut le premier accumulateur; l'idée de sa conception fut émise par Iakobi et matérialisée en 1859 par Planté. Il fallut cependant attendre le XXe siècle pour voir apparaître des accumulateurs alcalins: accumulateur au fer-nickel (élément Edison), accumulateur au nickel-cadmium (élément Jungner) et un accumulateur argent-zinc (élément André).

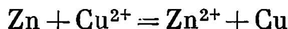
Piles chimiques complexes. On peut citer comme exemples de piles chimiques complexes les piles primaires: pile Daniell (Daniell-Iakobi) et pile Leclanché.

La pile Daniell peut être présentée schématiquement sous forme d'une chaîne



$$Zn \mid ZnSO_4 \vdots CuSO_4 \mid Cu$$

la réaction y intervenant est



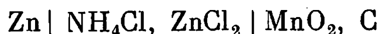
$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

L'électrode de gauche — le pôle négatif de la pile — est réversible par rapport aux ions zinc, et l'électrode de droite — le pôle positif de la pile — par rapport aux ions cuivre. La f.é.m. de la pile Daniell est donc déterminée par le rapport des activités des ions cuivre et zinc:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \qquad (8.20)$$

Il existe dans cette pile une limite de séparation entre les deux solutions à laquelle apparaît le potentiel de diffusion, ce qui fait que les équations traduisant la réaction chimique et la f.é.m. de la pile Daniell sont en réalité plus complexes que celles présentées ci-dessus. Toutefois, étant donné que la mobilité des ions cuivre et celle des ions zinc ne diffèrent pas notablement l'une de l'autre et que les concentrations du sulfate de cuivre et du sulfate de zinc sont voisines, le potentiel de diffusion ne joue aucun rôle appréciable dans la création de la f.é.m. de l'élément en question.

Pour la pile Leclanché



$$Zn \mid NH_4Cl,\ ZnCl_2 \mid MnO_2,\ C$$

la réaction génératrice de courant la plus probable s'écrit



$$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 = Zn(NH_3)_2Cl_2 + Mn_2O_3 + H_2O$$

La théorie du fonctionnement de la pile Leclanché n'est pas encore mise au point.

Piles chimiques doubles. Dans les piles chimiques couplées deux piles simples ne différant que par l'activité de l'électrolyte ont une électrode en commun et, de la sorte, sont connectées par l'intermédiaire d'un conducteur de première espèce pour former une pile unique. C'est ainsi que les piles simples comportant des électrodes argent-chlorure d'argent et à hydrogène peuvent être transformées en une pile couplée ayant une électrode à hydrogène mise en commun

$$Ag,\ AgCl\,|\underset{(a_I)}{\overset{I}{HCl}}|\,H_2,\ Pt,\ H_2\,|\underset{(a_{II})}{\overset{II}{HCl}}|\,AgCl,\ Ag$$

Chacune des deux demi-piles est le siège d'une même réaction

$$Ag + H^+ + Cl^- = AgCl + \frac{1}{2} H_2$$

se déroulant pourtant en sens contraires. D'ailleurs, si $a_I > a_{II}$, la réaction intervenant dans la première demi-pile se déroulera de gauche à droite, et celle qui a lieu dans la seconde, de droite à gauche, de sorte que l'on a respectivement

$$Ag + H_I^+ + Cl_I^- = AgCl + \frac{1}{2} H_2$$

et

$$AgCl + \frac{1}{2} H_2 = Ag + H_{II}^+ + Cl_{II}^-$$

La réaction globale équivaut au transport de 1 ion-g d'hydrogène et de 1 ion-g de chlore de la première demi-pile à la seconde

$$H_I^+ + Cl_I^- \rightarrow H_{II}^+ + Cl_{II}^-$$

bien qu'en fait le transport dans ce système, où la limite de séparation réelle entre les deux solutions est inexistante, soit exclu et que la variation de la teneur en acide chlorhydrique soit conditionnée non par le transport d'ions mais par les réactions chimiques intervenant dans la pile. Pour cette raison, les piles chimiques doubles sont souvent appelées *piles sans transport* ou *piles sans jonction liquide*. En partant de l'équation pour la réaction, la f.é.m. du système sera

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+_{(I)}} a_{Cl^-_{(I)}}}{a_{H^+_{(II)}} a_{Cl^-_{(II)}}}, \qquad (8.21)$$

la f.é.m. standard E^0 étant nulle, car dans les deux cellules se produit une même réaction mais en sens contraires. Il est à noter que

l'un des côtés de l'électrode à hydrogène (commune aux deux demi-piles) est le siège de la réaction cathodique $H^+ + e^- = {}^1/_2H_2$, et l'autre, de la réaction anodique ${}^1/_2H_2 = H^+ + e^-$. Les électrodes de ce genre s'appellent *bipolaires* et trouvent de larges applications dans l'industrie électrochimique. Si l'on pose $E = E_I - E_{II}$ et que l'on remplace les activités des ions individuels par l'activité moyenne de l'acide, on pourra écrire, au lieu de (8.21),

$$E = E_I - E_{II} = 2\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\pm HCl(I)}}{a_{\pm HCl(II)}}. \qquad (8.22)$$

Par la nature même du processus aussi bien que parl 'aspect de l'équation traduisant la f.é.m. la pile chimique double rappelle les piles de concentration de deuxième espèce. Toutefois, dans les piles chimiques doubles le potentiel de diffusion est inexistant et, en conséquence, les complications qu'il entraîne n'ont plus lieu. La confrontation de la f.é.m. d'une pile chimique double avec celle d'une pile de concentration de deuxième espèce contenant le même électrolyte permet de déterminer ses nombres de transport, car dans l'équation (8.10), à la différence de l'équation (8.22), le facteur prélogarithmique inclut la valeur du nombre de transport du cation. La confrontation de la f.é.m. d'une pile chimique double avec celle de la pile simple correspondante offre la possibilité de trouver avec plus de précision les potentiels standard des électrodes ainsi que les coefficients d'activité des électrolytes.

Examinons l'utilisation de ces piles pour la détermination du potentiel standard d'une électrode argent-chlorure d'argent et du coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique. Supposons que dans la demi-pile I les activités des ions hydrogène et chlore (et par conséquent l'activité moyenne de l'acide chlorhydrique) soient égales à l'unité, et la pression de l'hydrogène gazeux, à 1 atm. La f.é.m. de cette pile équivaut alors à sa f.é.m. standard, égale à la différence entre les potentiels standard de l'électrode à hydrogène et de celle argent-chlorure d'argent * :

$$E_I = E_I^0 = \varepsilon^0_{H^+/H_2} - \varepsilon^0_{Cl^-/AgCl, Ag}, \qquad (8.23)$$

mais $\varepsilon^0_{H^+/H_2} = 0$ et de ce fait

$$E_I = -\varepsilon^0_{Cl^-/AgCl, Ag}.$$

* Le potentiel d'équilibre de l'électrode argent-chlorure d'argent, mesuré à l'échelle d'hydrogène, est défini comme la f.é.m. d'une pile Pt, H_2 | HCl | AgC_3, Ag. La demi-pile I correspond à une notation inverse, c.-à-d. que dans cette pile le potentiel de l'électrode à hydrogène est exprimé par rapport à l'électroide argent-chlorure d'argent, ce qui conduit à l'équation (8.23).

La f.é.m. résultante de la pile double est déterminée en l'occurrence par l'équation

$$E = -\varepsilon^0_{Cl^-/AgCl,Ag} - E_{II} = -\frac{2RT}{F} \ln a_{\pm HCl_{(II)}} \qquad (8.24)$$

Compte tenu de ce que

$$a_\pm = m_\pm f_\pm,$$

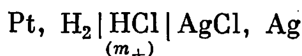
on peut écrire, au lieu de (8.24),

$$-\varepsilon^0_{Cl^-/AgCl,Ag} - E_{II} = -2\frac{RT}{F} \ln m_{\pm HCl_{(II)}} - 2\frac{RT}{F} \ln f_{\pm HCl_{(II)}} \qquad (8.25)$$

ou, après une transformation peu complexe,

$$\varepsilon^0_{Cl^-/AgCl,Ag} - 2\frac{RT}{F} \ln f_{\pm HCl_{(II)}} = $$
$$= -E_{II} + 2\frac{RT}{F} \ln m_{\pm HCl_{(II)}}. \qquad (8.26)$$

La valeur de E_{II} pour différentes molalités de la solution $m_{\pm HCl_{(II)}}$ est obtenue par mesure directe de la f.é.m. de la pile chimique simple *



$$\text{Pt, } H_2 \,|\, \underset{(m_\pm)}{HCl} \,|\, \text{AgCl, Ag}$$

aussi peut-on considérer la valeur du second membre de l'équation (8.26) comme étant connue pour toute molalité $m_{\pm HCl_{(II)}}$; quelle que soit la valeur de $m_\pm$, le premier membre de la même équation lui sera égal. Si l'on construit le graphique de la relation entre $(-E_{II} + 2\frac{RT}{F} \ln m_{\pm HCl_{(II)}}) = E'_{II}$ et $m^{1/2}_{\pm HCl_{(II)}}$, on obtiendra une courbe représentée par la figure 23. L'extrapolation de celle-ci jusqu'à l'intersection avec l'axe des ordonnées donne la valeur de $\varepsilon^0_{Cl^-/AgCl,Ag}$, étant donné qu'à $m_\pm \to 0$, $f_\pm \to 1$ et $\lg f_\pm \to 0$ et, par conséquent, le premier membre de l'équation (8.26) deviendra égal au potentiel standard de l'électrode argent-chlorure d'argent, rapporté à l'échelle d'hydrogène. Le potentiel standard de l'électrode argent-chlorure d'argent ainsi déterminé est égal, à 25 °C, à

$$\varepsilon'_{Cl^-/AgCl,Ag} = 0{,}2224 \pm 0{,}00016 \text{ V}.$$

Dès que l'on connaît la valeur du potentiel standard de l'électrode argent-chlorure d'argent, on est en mesure de trouver, à l'aide de l'équation (8.26), les activités des ions donnés par l'acide chlorhydri-

* La mesure de la f.é.m. des piles électrochimiques s'effectue en général par la méthode de compensation de Poggendorff.

que pour toute valeur de $m_{\pm HCl_{(II)}}$ en mesurant à cet effet la valeur de E_{II}. Du fait que la relation entre la f.é.m. du système et la molalité de l'électrolyte n'est pas linéaire, on est amené, pour obtenir une

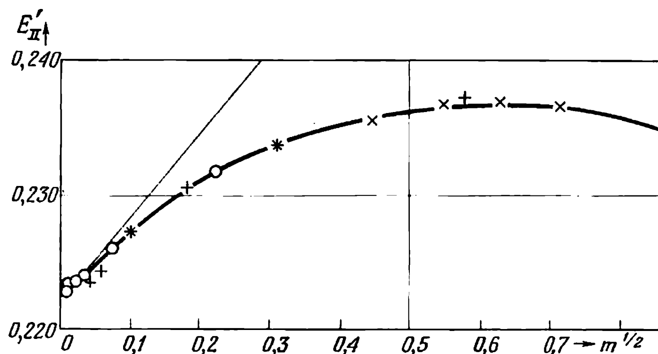


Fig. 23. Détermination graphique du potentiel standard d'une électrode argent-chlorure d'argent d'après les variations des f.é.m. des piles chimiques

extrapolation précise, à mesurer les valeurs de la f.é.m. dans des solutions très diluées. C'est pourquoi ces solutions doivent être extrapures et c'est pourquoi on doit apporter un soin méticuleux à l'exécution de l'expérience. On a proposé d'autres méthodes d'extrapolation, faisant appel à des équations théoriques et empiriques variées pour le coefficient d'activité, ce qui a permis d'éviter les complications en question et de se borner aux mesures de la f.é.m. dans des solutions pas trop diluées.

8.3. Potentiométrie

La *potentiométrie*, tout comme la conductimétrie, est une méthode d'analyse électrochimique dont on fait largement usage au cours des recherches scientifiques et pour le contrôle de diverses opérations technologiques. Elle est basée sur la relation entre le potentiel d'électrode et la composition de la solution. A la différence de la méthode de contrôle conductimétrique étudiée plus haut, dans la méthode potentiométrique on mesure une caractéristique spécifique de la solution, l'activité d'une espèce ionique donnée. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que l'activité des ions considérés n'est pas déterminée uniquement par la concentration mais qu'elle dépend également de la force ionique de la solution, c.-à-d. de la composition de cette dernière dans son ensemble. En ce sens l'activité, comme la conductibilité, est une caractéristique intégrale de la solution.

On peut déterminer potentiométriquement, non seulement l'activité des ions présents en solution dans des conditions données, mais

aussi la teneur totale en ces ions, et cela qu'ils soient à l'état libre ou combiné. Dans le premier cas il s'agit de l'*ionométrie*, dans le second, du *titrage potentiométrique*. En combinant les résultats fournis par le titrage ionométrique et le titrage potentiométrique, on parvient à déterminer la constante de dissociation d'un électrolyte donné. C'est ainsi que dans une solution aqueuse d'acide acétique, étant donné que la dissociation électrolytique



$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$

ne s'effectue pas à fond, une partie de l'acide est présente à l'état ionisé, et une autre, sous forme de molécules non dissociées. L'ionométrie renseigne sur la teneur en ions hydrogène libres, donc sur la concentration des molécules dissociées d'acide acétique. Dans le titrage potentiométrique (qui s'opère comme un titrage volumétrique classique à cette exception près que le potentiel d'électrode sert d'indicateur en l'occurrence) les ions hydrogène se combinent aux ions oxhydrile ajoutés pour donner de l'eau, et l'équilibre de dissociation se déplace vers la droite jusqu'à ce que la totalité de l'acide soit titrée.

Pour l'ionométrie on utilise des électrodes parfaitement réversibles par rapport à l'espèce ionique à déterminer et possédant un potentiel standard exactement connu. Pour cette raison, quand il s'agit de trouver, par exemple, la concentration des ions hydrogène (pH-métrie), il faut mettre en œuvre des électrodes indicatrices telles que l'électrode à hydrogène, l'électrode à quinhydrone ou l'électrode de verre dont chacune, à condition de remplir certaines conditions et dans un domaine du pH déterminé, obéit rigoureusement à l'équation

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - b^0\text{pH}.$$

Pour mesurer le pH, on peut également recourir à des électrodes métal-oxyde (notamment l'électrode d'antimoine) soumises au préalable à un étalonnage d'après des solutions tampons dont le pH a des valeurs connues *. La seconde électrode, celle de référence, doit être choisie de façon à obtenir une pile dont le potentiel est connu; on peut donc porter son choix sur l'électrode à hydrogène ou l'électrode au calomel. Il est nécessaire de prendre des mesures afin de supprimer les potentiels de diffusion éventuels, pour que les valeurs mesurées de la f.é.m. ne traduisent que la différence entre les potentiels de l'électrode indicatrice et de l'électrode de référence.

Dans le titrage potentiométrique, les électrodes indicatrices ne doivent pas répondre à des exigences aussi sévères. Dans ce cas les électrodes doivent seulement assurer une variation du potentiel, soumise à une certaine règle, avec la concentration soit des ions à doser soit des ions introduits. L'électrode de référence peut être une

* L'électrode de verre nécessite elle aussi un étalonnage préalable.

électrode tant extérieure qu'intérieure, plongeant comme l'électrode indicatrice dans la solution à titrer. Il importe que son potentiel reste invariable au cours de titrage ou qu'il varie d'une autre façon que le potentiel de l'électrode indicatrice. Etant donné que lors du titrage potentiométrique on n'a pas besoin de calculer le potentiel de l'électrode indicatrice, aucune mesure visant à supprimer les potentiels de diffusion n'est à prévoir.

Le principe de titrage potentiométrique peut être illustré par l'exemple suivant. Soit une solution d'acide chlorhydrique à titrer par une solution d'hydroxyde de sodium. En mesurant le potentiel de l'électrode indicatrice, on peut (en posant que les concentrations

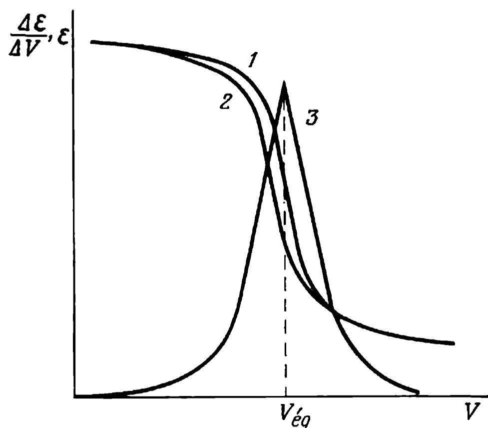


Fig 24. Courbes types de titrage potentiométrique

sont égales aux activités et en négligeant l'effet d'électrostriction) suivre la variation de concentration des ions hydrogène au cours du titrage. La figure 24 fait ressortir que la variation la plus forte du potentiel de l'électrode indicatrice est observée à proximité du point d'équivalence. Le point d'inflexion sur la courbe de titrage potentiométrique correspond au volume de solution alcaline requis pour la neutralisation totale de l'acide. Si le titrage potentiométrique est opéré avec une électrode de référence extérieure (ou avec une électrode de référence plongée dans la solution à titrer mais ayant un potentiel qui n'est pas sujet aux variations au cours du titrage), la courbe *1* de la figure 24 correspondra à la variation de la f.é.m. du couple électrode indicatrice-électrode de référence. Par contre, si le potentiel de l'électrode de référence intérieure ne reste pas fixe au cours du titrage, par exemple s'il varie suivant la courbe *2*, la f.é.m. d'un pareil couple variera suivant la courbe *3*. Au voisinage du point d'équivalence la f.é.m. sera la plus haute, ce qui fera

apparaître sur la courbe *3* un maximum indiquant la fin du titrage. La mise en œuvre de systèmes de ce genre permet la mesure directe de l'intensité du courant (titrage potentiométrique non compensationnel), au lieu de l'enregistrement de la f.é.m. par le potentiomètre. La déviation la plus forte de l'aiguille de l'appareil de mesure (notamment d'un galvanomètre à haute résistance) coïncide avec la f.é.m. maximale, donc avec le point d'équivalence. La différence de potentiel survenant aux environs du point d'équivalence pendant un titrage potentiométrique acidimétrique est d'autant plus prononcée que la force de l'acide et de la base participant à la réaction de neutralisation est plus grande et que leurs concentrations sont plus élevées.

En procédant de la sorte, on peut effectuer un titrage fondé sur les réactions de précipitation, de complexation, d'oxydation ou de réduction. S'il s'agit d'une réaction de précipitation et de complexation, l'électrode indicatrice doit être réversible par rapport à un des ions entrant dans la composition du précipité ou du complexe. C'est ainsi que dans le titrage d'une solution de nitrate d'argent par le chlorure de sodium, qui entraîne la formation d'un précipité de chlorure d'argent, l'électrode indicatrice peut être de l'argent métallique (électrode de première espèce réversible par rapport aux ions Ag^+), une électrode argent-chlorure d'argent (électrode de deuxième espèce réversible par rapport aux ions Cl^-) ou, ce qui convient moins bien, une électrode à chlore (électrode à gaz réversible par rapport aux ions Cl^-). L'importance de la variation du potentiel aux environs du point d'équivalence et, par voie de conséquence, la sensibilité de la méthode potentiométrique seront d'autant plus élevées que la solubilité du précipité formé est plus faible. Ainsi, pour le titrage des ions argent par les ions iode la sensibilité de la méthode, à cause de la solubilité plus faible de l'iodure d'argent ($P_{AgI} = 10^{-16}$), sera supérieure à la sensibilité observée dans l'exemple qui vient d'être examiné ($P_{AgCl} = 10^{-10}$).

Lorsqu'il s'agit d'un titrage potentiométrique basé sur la complexation, on emploie comme électrodes indicatrices celles qui sont réversibles soit par rapport à l'agent complexant, soit par rapport au ligand. La sensibilité de la méthode va croissant, en l'occurrence, avec la diminution de la constante de dissociation (constante de fragilité) du complexe. Pour le titrage potentiométrique oxydimétrique on utilise comme électrode indicatrice du platine lisse. Le saut de potentiel survenant aux environs du point d'équivalence et, de là, la sensibilité du titrage se voient augmenter avec l'accroissement de la différence entre les potentiels standard des systèmes d'oxydoréduction ayant pour siège la solution à titrer et le réactif de titrage ajouté.

L'avantage du titrage potentiométrique sur le titrage volumétrique classique réside dans son objectivité et dans le fait qu'il peut

s'étendre à l'analyse des solutions colorées. En outre, il permet de suivre le titrage et les transformations qui peuvent en résulter, d'après la variation du potentiel d'électrode. Enfin, on peut doser potentiométriquement deux (voire trois dans certains cas) espèces de particules — molécules ou ions — présentes simultanément dans la solution. Pour le contrôle de la production industrielle et la conduite automatique des opérations technologiques, la potentiométrie présente également un certain nombre d'avantages sur les autres méthodes. Elle permet d'effectuer le contrôle de manière continue, car l'électrode indicatrice peut être placée directement dans la zone réactionnelle. En plus, la différence de potentiels ou l'intensité du courant qu'elle détermine peuvent servir de signal d'une variation de l'état du système à contrôler ou à réguler, ce qui est pratique au point de vue de la transmission du signal aux appareils de contrôle et aux servomécanismes.

CHAPITRE IX

MÉCANISME DE GÉNÉRATION DE LA F.É.M. ET NATURE DU POTENTIEL D'ÉLECTRODE

L'extension des principes de la thermodynamique aux systèmes électrochimiques permet d'établir un rapport quantitatif entre l'énergie électrique des systèmes électrochimiques et la variation de l'énergie chimique des réactions chimiques génératrices de courant, intervenant dans ces systèmes. La thermodynamique qui définit justement l'énergie chimique des réactions génératrices de courant comme la source d'énergie électrique des systèmes électrochimiques, traite les lois les plus générales, et n'est pas en mesure de mettre en évidence les voies ni les mécanismes par lesquels l'énergie chimique se transforme en énergie électrique, de montrer les composantes de la f.é.m., d'expliquer ce qu'est le potentiel d'électrode.

On pourra se faire une idée plus nette de l'équilibre à l'électrode, si, en plus de la thermodynamique, on étend aux systèmes électrochimiques la théorie cinétique moléculaire.

9.1. F.é.m. d'un système électrochimique et potentiel d'électrode en tant que sommes des différences de potentiel individuelles

9.1.1. DIFFÉRENCES DE POTENTIEL DANS LES SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES

Les différences de potentiel (d.d.p.) peuvent survenir à la surface de contact de deux phases quelconques, bien que leurs mécanismes de formation ne soient pas identiques dans chaque cas et dépendent de la nature des phases en contact. Dans un système électrochimique (fig. 25) on peut trouver:

a) des phases métalliques solides que sont les deux électrodes et le circuit extérieur;

b) des phases liquides que sont les solutions en contact avec les électrodes; elles peuvent donner soit deux phases si l'électrolyte est dissous dans deux solvants non miscibles l'un dans l'autre, soit une phase si le solvant est le même (l'eau par exemple);

c) une phase gazeuse contactant les solutions et les électrodes (cette phase, par ses propriétés, est proche du vide).

Pour autant que l'on sache, la différence de potentiel entre deux points est déterminée par le travail électrique qui doit être fourni pour transporter une charge électrique élémentaire d'un point à l'autre. Si les deux points sont situés dans une même phase, le travail de transport de la charge sera exclusivement électrique et le potentiel entre les points choisis pourra être mesuré ou calculé. Par contre, si les points se trouvent dans deux phases différentes, le transport d'une charge élémentaire d'un point vers l'autre sera lié,

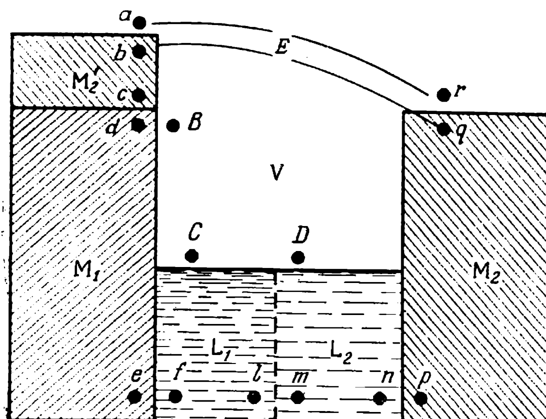


Fig. 25. Caractéristique du système électrochimique avec indication de la localisation des différences de potentiel éventuelles:
M_1 et M_2 — les métaux formant électrodes; L_1 et L_2 — les solutions; V — la phase gazeuse

non seulement à un travail électrique, mais aussi à un travail chimique, car les potentiels chimiques de cette particule ne sont pas les mêmes dans des phases différentes. Dès lors, l'état électrique d'une particule chargée est caractérisé, en général, par la somme du potentiel chimique et de l'énergie électrique de cette particule dans une phase donnée:

$$\mu_{\text{él.ch}} = \mu \pm zFg. \tag{9.1}$$

La grandeur $\mu_{\text{él.ch}}$ s'appelle *potentiel électrochimique*, alors que g traduit la différence de potentiel entre un point situé à l'intérieur de la phase et un point infiniment éloigné dans le vide. La condition d'équilibre pour les particules chargées présentes dans un système diphasé, avec les phases *1* et *2*, est l'égalité de leurs potentiels électrochimiques:

$$\mu_{\text{él.ch}_1} = \mu_{\text{él.ch}_2}. \tag{9.2}$$

Le travail de transport d'une particule chargée de la phase *1* à la phase *2* est égal à la différence des potentiels chimiques de cette dernière dans ces phases :

$$\mu_{\text{él.ch}_1} - \mu_{\text{él.ch}_2} = \mu_1 - \mu_2 \pm (zFg_1 - zFg_2). \qquad (9.3)$$

Dans les conditions d'équilibre, ce travail, conformément à l'équation (9.2), est égal à zéro.

Etant donné que dans un processus réel de transport d'une charge élémentaire d'une phase à une autre les travaux chimique et électrique s'effectuent simultanément, il n'est possible de déterminer que l'effet énergétique global correspondant à la variation du potentiel électrochimique et non ses composantes. C'est pourquoi on n'est pas parvenu jusqu'à présent à trouver par voie expérimentale la différence absolue de potentiels électriques entre deux phases différentes. Par contre, la f.é.m. E d'un système électrochimique se prête à une mesure directe ; elle doit donc traduire la différence de potentiel entre deux points situés dans une même phase. Ces points (v. fig. 25) peuvent être les points b et q situés au sein d'un même métal ou les points a et r situés dans le vide à proximité de la surface du métal. La figure 25 représente un système électrochimique correctement disjoint, aux deux extrémités duquel se trouve un même métal. Si l'on considère la f.é.m. comme une grandeur positive, le courant positif doit suivre un chemin $M_2 \rightarrow M_1 \rightarrow L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow \rightarrow M_2$, c.-à-d. qu'il doit se déplacer dans le sens contraire à l'aiguille d'une montre. La f.é.m. d'un système est égale à la somme de tous les sauts de potentiel rencontrés sur le passage du courant. Ces sauts de potentiel peuvent survenir à l'interface de deux phases quelconques ; dans le cas considéré, ils seront localisés entre les points a et b, c et d, e et f, l et m, n et p, q et r.

Avant de passer à l'étude de la nature de ces différences de potentiel, il convient d'initier le lecteur aux notions dont on fait couramment usage dans la littérature électrochimique moderne.

On a proposé d'appeler *potentiel de surface* χ le potentiel correspondant au travail de transport d'une charge positive élémentaire de l'intérieur d'une phase à un point dans le vide, situé dans le voisinage immédiat de la surface de la phase considérée. L'expression « dans le voisinage immédiat » ne doit pas être considérée comme tout à fait rigoureuse ; on entend généralement par là la distance minimale de la surface de la phase considérée, à laquelle les « forces spéculaires » (« forces d'image ») ne se manifestent plus ; cette distance se chiffre à 10^{-4} cm environ. Par *potentiel interne* g on entend une différence de potentiel correspondant à un travail électrique de transport d'une charge élémentaire négative, de l'infini dans le vide à l'intérieur d'une phase donnée. Enfin, le *potentiel externe* ψ correspond à un travail de transport d'une charge élémentaire négative, de l'infini à un point situé dans le vide mais dans le voisinage immé-

diat de la surface d'une phase donnée. En vertu de cette définition, on peut écrire pour une phase β donnée:

$$g_\beta = \chi_\beta + \psi_\beta. \tag{9.4}$$

Il est pratique de présenter les relations entre toutes les espèces de potentiel énumérées sous forme du système d'équations suivant:

$$\mu^i_\beta + z_i F \chi^i_\beta + z_i F \psi^i_\beta = \mu^i_{\text{él.ch}(\beta)}, \tag{9.5}$$

$$\mu^i_\beta + z_i F \chi^i_\beta = \alpha^i_\beta, \tag{9.6}$$

$$\psi^i_\beta + \chi^i_\beta = g^i_\beta, \tag{9.7}$$

$$\alpha^i_\beta + z_i F \psi^i_\beta = \mu^i_{\text{él.ch}(\beta)}, \tag{9.8}$$

$$\mu^i_\beta + z_i F g^i_\beta = \mu^i_{\text{él.ch}(\beta)}. \tag{9.9}$$

Il ressort des équations (9.5) à (9.9) que les potentiels chimique μ, électrochimique $\mu_{\text{él. ch}}$ et réel α (v. plus loin) ont en réalité la dimension de l'énergie, eV, alors que les potentiels de surface χ, externe ψ et interne g, celle des potentiels électriques, V. En conformité avec le système des équations présentées ci-dessus, il est possible de modifier légèrement et d'expliquer les définitions précédemment formulées pour les potentiels qui figurent dans ces équations. Le *potentiel électrochimique* $\mu^i_{\text{él. ch}(\beta)}$ est l'énergie globale de transport d'une particule chargée i de l'infini vers un point situé au sein de la phase β. Le *potentiel chimique* μ^i_β traduit l'énergie d'interaction d'une particule chargée i à l'intérieur de la phase β avec les entités constituant cette phase. Le *potentiel de surface* χ^i_β est la mesure de variation de l'énergie d'une particule chargée i, survenant lors du passage à travers une double couche dipolaire à la surface de la phase β. Le *potentiel externe* ψ^i_β représente la mesure de variation de l'énergie d'une particule chargée i, résultant de son interaction avec une charge libre de la phase β. Le *potentiel réel* α et le *potentiel interne* g sont des dérivées de μ et χ ou de ψ et χ respectivement et leur sens physique est mis en évidence par les équations (9.6) et (9.7).

Les différences de potentiel entre les points a et b, q et r doivent être attribuées à l'existence de potentiels de surface entre le métal M et le vide V; on peut les désigner respectivement par χ_{VM_2} et χ_{M_2V}. De toute évidence,

$$\chi_{VM_2} = -\chi_{M_2V}.$$

La différence de potentiel entre les points c et d, situés dans les phases métalliques M_2 et M_1, est la différence entre les potentiels internes correspondants, $g_{M_2M_1}$. Les points e-f et n-p sont les endroits où se localisent les différences des potentiels internes: métal-solution $(M_1$-$L_1)$ et solution-métal $(L_2$-$M_2)$, elles s'écriront respectivement

$g_{M_1L_1}$ et $g_{L_2M_2}$. La différence des potentiels internes s'appelle *potentiel Galvani* (les potentiels g_{LM} sont souvent appelés *potentiels de Nernst* et désignés, comme le potentiel d'électrode, par la lettre ε, bien qu'ils aient en réalité un autre sens physique). La différence entre les potentiels externes de deux phases α et β se nomme *potentiel Volta* $\psi_{\alpha\beta}$. Ainsi, la différence de potentiel entre les points *a* et *b* n'est autre que le potentiel Volta entre les métaux M_1 et M_2, symbolisé $\psi_{M_1M_2}$, alors que la différence de potentiel entre les points *B* et *C* est le potentiel Volta entre le métal M_1 et la solution L_1, soit $\psi_{M_1L_1}$.

Enfin, la différence de potentiel entre les points *l* et *m* est le potentiel Galvani entre les solutions L_1 et L_2 et s'écrit $g_{L_1L_2}$. Ici, deux cas peuvent être envisagés. Si les solutions L_1 et L_2 sont constituées de deux solvants différents non miscibles, $g_{L_1L_2}$ représentera le potentiel Galvani entre les deux liquides. D'autre part, si les solutions L_1 et L_2 diffèrent l'une de l'autre par la nature ou la concentration de l'électrolyte et non par la nature du solvant, ce potentiel sera le *potentiel de diffusion*; il est généralement symbolisé ψ_d.

De cette manière, la f.é.m. d'un système électrochimique est la somme des différences de potentiel suivantes:

$$E = \chi_{VM_2} + g_{M_2M_1} + g_{M_1L_1} + g_{L_1L_2} + g_{L_2M_2} + \chi_{M_2V} \qquad (9.10)$$

ce qui donne, après réduction des termes égaux en valeur mais de signes opposés

$$E = g_{M_2M_1} + g_{M_1L_1} + g_{L_1L_2} + g_{L_2M_2}. \qquad (9.11)$$

La f.é.m. d'un système électrochimique comporte donc quatre différences de potentiel: le potentiel Galvani entre deux métaux, deux potentiels de Nernst et le potentiel Galvani entre deux solutions. Dans nombre de systèmes électrochimiques le potentiel $g_{L_1L_2}$ est soit inexistant, soit réductible au minimum. Il n'est donc pas une conséquence inévitable de la nature du système électrochimique ni une composante obligatoire de sa f.é.m. Pour cette raison, on présente généralement la f.é.m. comme la somme de trois différences de potentiel:

$$E = g_{M_2M_1} + g_{LM_2} + g_{LM_1}. \qquad (9.12)$$

Dans l'électrochimie moderne le potentiel d'électrode est posé égal à la f.é.m. d'une pile dans laquelle on dispose à gauche une électrode standard à hydrogène ayant par convention un potentiel de zéro, et à droite, l'électrode étudiée. Dans ce cas, l'électrode de gauche (ou le métal *1*) est du platine et la f.é.m. d'une telle pile (de même que le potentiel d'électrode du métal *2*) s'écrira

$$\varepsilon_{M_2^{z+}/M_2} = g_{M_2Pt(H_2)} + g_{LM_2} - g_{LPt(H_2)}. \qquad (9.13)$$

Il s'ensuit que le potentiel d'électrode ε (comme la f.é.m. E) est constitué par trois différences de potentiel et inclut le potentiel Galvani à la surface de contact du métal *2* formant électrode avec le platine.

La f.é.m. du système est la différence entre les potentiels de l'électrode de droite M_2 et de l'électrode de gauche M_1, soit

$$E=\varepsilon_{dr}-\varepsilon_g,$$

ou bien, compte tenu de l'équation (9.13),

$$E=\varepsilon_{dr}-\varepsilon_g=g_{M_2M_1}+g_{LM_2}-g_{LM_1}, \tag{9.14}$$

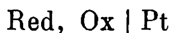
étant donné que

$$g_{M_2Pt}-g_{M_1Pt}=g_{M_2M_1}.$$

Les équations (7.17) et (9.12) représentent deux procédés différents pour traduire la f.é.m. et montrent que la f.é.m. du système, tout en étant la différence de deux potentiels d'électrode, est en même temps constituée par la somme de trois potentiels Galvani.

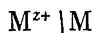
9.1.2. TRADUCTION DE LA F.É.M. ET DU POTENTIEL D'ÉLECTRODE PAR LA SOMME DES POTENTIELS VOLTA

L'étude des différences de potentiel survenant dans les systèmes électrochimiques nous porte à conclure que les potentiels d'électrode diffèrent l'un de l'autre de par leur nature physique. Les potentiels d'électrode des réactions d'oxydoréduction, exprimables par le schéma



$$\text{Red, Ox} \mid \text{Pt}$$

ne comprennent pas la différence de potentiel entre deux métaux et sont donc plus simples que, par exemple, les potentiels des électrodes de première espèce



$$M^{z+} \mid M$$

dont les valeurs comportent obligatoirement le potentiel Galvani $g_{Pt\mid M}$. D'autre part, le potentiel des électrodes à gaz est uniquement déterminé par les potentiels de Nernst, tandis que les potentiels des électrodes de deuxième espèce comprennent, outre les potentiels de Nernst, les potentiels de contact.

La nature et le nombre de différences de potentiel individuelles apparaissant dans les systèmes électrochimiques peuvent servir de base pour un classement de ces derniers. Il convient de noter que les deux classifications examinées (classification d'après la nature du phénomène et la forme de l'équation pour la f.é.m. et classification d'après le nombre de différences de potentiel constituant la f.é.m.) aboutissent à une répartition à peu près identique des piles

électrochimiques entre les différents types. Ainsi, les piles chimiques complexes comportent un nombre maximal de différences de potentiel individuelles, alors que la f.é.m. d'une pile de concentration d'un gaz n'est composée que de deux potentiels de Nernst.

La décomposition de la f.é.m. en différences de potentiel individuelles fournit des données supplémentaires sur la nature des systèmes électrochimiques. En même temps, l'équation de base (9.12),

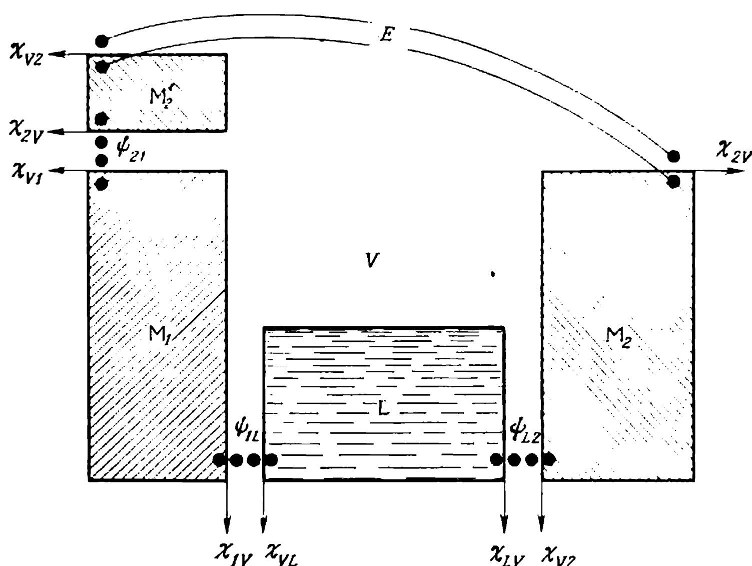


Fig. 26. F.é.m. du système électrochimique en tant que somme des potentiels Volta

traduisant la relation entre la f.é.m. et les différences de potentiel, ne peut être considérée comme satisfaisante. La valeur de la f.é.m. réellement mesurée est en l'occurrence présentée sous la forme d'une somme de potentiels Galvani, c.-à-d. de potentiels correspondant à deux points situés dans des phases différentes et, par là même, ne pouvant être ni mesurés ni déterminés. Lorsqu'il s'agit de systèmes électrochimiques en équilibre, on pourra remédier à cette incertitude si l'on prend en compte que dans les processus réversibles la variation d'énergie d'un système est déterminée par son état final et son état initial et ne dépend pas de la voie par laquelle s'effectue la transition d'un état à l'autre. Les contacts directs entre les phases constituant un système électrochimique (v. fig. 25) peuvent donc être remplacés par leur contact à travers un vide (fig. 26). Comme il ressort du dessin, qui ne présente que la solution L, il faut écrire la f.é.m.

du système sous forme d'une somme:

$$E = \chi_{V2} + \chi_{2V} + \psi_{21} + \chi_{V1} + \chi_{1V} + \psi_{1L} + \chi_{VL} + \chi_{LV} + \\ + \psi_{L2} + \chi_{V2} + \chi_{2V}. \quad (9.15)$$

Si l'on prend en considération que pour toute différence de potentiel est valable une équation pareille à

$$\psi_{\alpha\beta} = -\psi_{\beta\alpha},$$

on pourra écrire, au lieu de (9.15),

$$E = \psi_{21} + \psi_{L2} - \psi_{L1}. \quad (9.16)$$

La f.é.m. du système sera alors composée de trois potentiels Volta dont chacun, tout comme la f.é.m. elle-même, peut être directement mesuré. Ils correspondent tous au travail électrique de transport d'une charge élémentaire entre les points correspondants situés au sein d'une même phase. L'équation (9.16) pourra également être déduite à partir du schéma représenté par la figure 25 si l'on transporte une charge élémentaire suivant un trajet *aBCDr* et si l'on admet que les solutions L_1 et L_2 soient identiques, c.-à-d. que $\psi_{CD} = \psi_{L_1L_2} = 0$. Le potentiel d'électrode rapporté à l'échelle d'hydrogène conventionnelle pourra également être exprimé par l'équation (9.16) si l'on entend par métal *1* le platine saturé en hydrogène sous pression atmosphérique et plongé dans une solution dont les ions hydrogène ont une activité $a_{H^+} = 1$, et par grandeur ψ_{L_1}, le potentiel Volta correspondant à l'électrode à hydrogène.

Il faut souligner que la valeur expérimentale de la f.é.m. correspond à la différence des potentiels internes des points situés dans deux morceaux d'un même métal, connectés aux électrodes du système électrochimique (points b et q dans M_2 et M_2' dans la figure 25):

$$E = g_b - g_q = g_{M_2} - g_{M_2'}. \quad (9.17)$$

Comme il a déjà été signalé auparavant, la différence des potentiels internes ne peut être déterminée dans le cas général, mais, étant donné que M_2 et M_2' ont même composition chimique, leurs potentiels chimiques sont égaux, c.-à-d. que $\mu_{M_2} = \mu_{M_2'}$, si bien qu'au lieu de (9.17) on peut écrire

$$E = g_{M_2} - g_{M_2'} + \frac{\mu_{M_2}}{F} - \frac{\mu_{M_2'}}{F} = \frac{1}{F}\,[\mu_{\text{él.ch}(M_2)} - \mu_{\text{él.ch}(M_2')}]. \quad (9.18)$$

Selon (9.18), la f.é.m. se présente sous la forme d'une différence des potentiels électrochimiques d'une particule chargée élémentaire au sein de M_2 et M_2', c.-à-d. qu'elle est une quantité directement mesurable. Pour le cas considéré $\chi_{M_2} = \chi_{M_2'}$, et on a

$$E = g_{M_2} - g_{M_2'} = \psi_{M_2} + \chi_{M_2} - (\psi_{M_2'} + \chi_{M_2'}) = \psi_{M_2} - \psi_{M_2'}, \quad (9.19)$$

c.-à-d. que la f.é.m. est égale à la différence des potentiels externes à proximité des deux phases métalliques ayant une composition chimique identique (points *a* et *r* dans la figure 25), différence qui peut elle aussi être mesurée.

De cette manière, la f.é.m. d'un système électrochimique correctement disjoint est déterminée par l'équation

$$E = g_{M_2M_2'} = \psi_{M_2M_2'} = \frac{1}{F}\left(\mu_{\text{él.ch}(M_2)} - \mu_{\text{él.ch}(M_2')}\right). \qquad (9.20)$$

L'équation (9.20) est également valable pour un système électrochimique en déséquilibre à condition que ni le potentiel de surface, ni le potentiel chimique de la phase ne dépendent de la charge libre de celle-ci.

9.1.3. THÉORIES PHYSIQUE ET CHIMIQUE DE L'ORIGINE DE LA F.É.M. DANS LES SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES

La valeur du potentiel d'électrode ne coïncide pas en général ni avec le potentiel de Nernst, ni avec la différence entre le potentiel de Nernst du métal et celui de l'électrode $H^+ | H_2$, Pt, car cette dernière comporte, en plus, le potentiel entre le métal en question et le platine. La notion de potentiel d'électrode est donc plus complexe que celle de différence de potentiel à l'interface électrode-solution, et la première notion ne peut être réduite à cette dernière. La *théorie physique* des systèmes électrochimiques, formulée par Volta dès le début du XIXe siècle, donna une place à part au contact entre deux métaux différents. Selon cette théorie, la f.é.m. d'un système électrochimique est considérée comme égale au potentiel Volta entre deux métaux différents, alors que le potentiel Volta entre le métal et la solution est posé nul. L'établissement d'un courant dans le système électrochimique est expliqué par cette théorie de la manière suivante. Si l'on met en contact direct deux métaux différents (fig. 27, *a*), il n'y aura pas d'apparition de f.é.m., puisque

$$E = \psi_{M_2} - \psi_{M_2'} = \psi_{M_2'M_1} + \psi_{M_1M_2}' = \psi_{M_2'M_1} - \psi_{M_2M_1} = 0.$$

Or, si l'on substitue au contact direct entre les deux métaux, constitué par leur portion de surface *A* (fig. 27, *a*), un contact effectué par l'intermédiaire d'une solution conductrice de courant, la f.é.m. ne sera plus nulle et deviendra égale à une grandeur $\psi_{M_2M_1}$

$$E = \psi_{M_2} - \psi_{M_2'} = \psi_{M_2'M_1} + \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} = \psi_{M_2'M} = \psi_{M_2M_1},$$

étant donné que

$$\psi_{M_1L} = 0 \text{ et } \psi_{LM_2} = 0.$$

La conséquence en est l'établissement d'un courant électrique dans le système, c.-à-d. que le système engendrera de l'énergie électrique.

La théorie de Volta néglige les potentiels de Nernst et, de ce fait, est incapable d'expliquer l'existence d'une relation entre la f.é.m. et la concentration de l'électrolyte. En outre, elle contredit la loi fondamentale de la thermodynamique, celle de conservation de l'énergie, en postulant l'obtention d'une énergie tout simplement à partir de l'existence d'une différence de potentiel invariable entre deux métaux, c.-à-d. en fait à partir de rien. La théorie physique de Volta fut soumise à des critiques dès qu'elle fut énoncée.

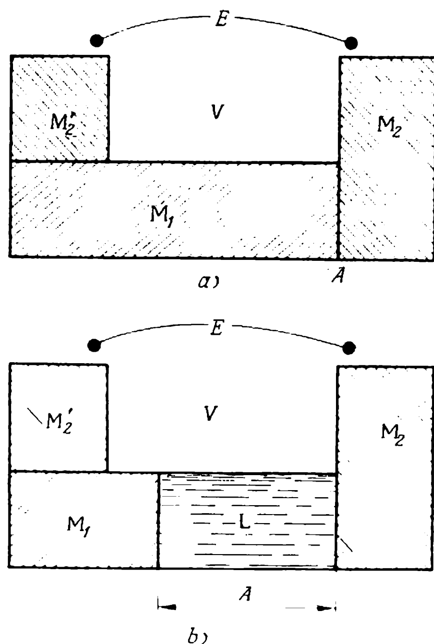


Fig. 27. Schéma illustrant l'apparition d'une f.é.m. lors du passage d'un système constitué de deux métaux (*a*) à un système constitué des mêmes deux métaux, séparés cette fois par une couche de solution (*b*), conformément aux concepts de la théorie physique

En 1805, Ritter formula des idées qui jetèrent les bases de la *théorie chimique* de la f.é.m. Selon cette théorie, mise au point dans les travaux de Nernst et d'Ostwald, les réactions chimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte sont la source d'énergie électrique. La théorie chimique définit et met en relief la nature de la source d'énergie électrique des systèmes électrochimiques. Cette théorie est à la base des expressions thermodynamiques quantitatives pour la f.é.m. et les potentiels d'électrode envisagées plus haut. En s'inspirant de cette théorie, Pissarjevski établit la différence entre les phénomènes chimiques et électrochimiques et formula les conditions nécessaires à la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. D'autre part, la théorie chimique affirme que la f.é.m. d'un système électrochimique n'est composée que de deux différences de potentiel survenant à l'interface qui est le siège de réactions chimiques génératrices de courant, c.-à-d. à l'interface électrode-électrolyte. Les potentiels d'électrode sont donc identifiés aux différences de potentiel à l'interface électrode-solution, alors que la f.é.m. s'écrit

$$E = g_{LM_2} - g_{LM_1}. \qquad (9.21)$$

La théorie en question néglige le rôle que joue, dans l'apparition de la f.é.m., la différence de potentiel à la jonction de deux métaux.

Autant que l'on sache, ces idées de la théorie chimique sont en contradiction avec la réalité et la f.é.m. d'un système électrochimique est composée de trois différences de potentiel.

Le caractère de la relation entre la f.é.m. et les d.d.p. peut être mis en évidence en prenant comme exemple un système électrochimique composé de deux métaux plongés dans des solutions de leurs composés conducteurs :



$$M_1 \mid M_1A \parallel M_2A \mid M_2.$$

La f.é.m. de ce système est traduite par l'équation (9.16)

$$E = \psi_{M_1M_2} + \psi_{LM_2} - \psi_{LM_1},$$

étant donné que le potentiel de diffusion à la limite de séparation des deux solutions est éliminé. Si, par un procédé quelconque (notamment, par un choix judicieux de la composition des solutions de M_1A et M_2A), on parvient à supprimer les différences de potentiel ψ_{LM_1} et ψ_{LM_2}, la f.é.m. du système, contrairement aux conceptions de la théorie chimique, ne sera point nulle mais égale au potentiel Volta à l'interface M_1-M_2

$$E = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_g = \psi_{M_2M_1}. \qquad (9.22)$$

Les potentiels d'électrode répondant à ces conditions, d'ailleurs facilement réalisables dans l'expérience, furent nommés par Froumkine *potentiels de la charge zéro*; c'est encore lui qui fit remarquer que les relations effectivement valables étaient plus complexes et que l'équation (9.22) était approximative.

L'équation (9.22) est à la base du parallélisme, découvert par Langmuir en 1917, entre la f.é.m. des piles chimiques et la différence des potentiels de contact entre les métaux faisant partie de ces piles. Si l'on modifie la composition des solutions de M_1A et de M_2A, on verra apparaître des différences de potentiel additionnelles ψ_{LM_1} et ψ_{LM_2} qui contribueront à engendrer la f.é.m., conformément à l'équation (9.16).

Il existe, toutefois, des systèmes électrochimiques, comme la pile chimique simple aux électrodes à gaz



$$Pt,\ H_2 \mid H_2O \mid O_2,\ Pt$$

dans lesquels il n'y a aucun contact entre deux métaux différents et, par conséquent, le potentiel $g_{M_2M_1}$ n'intervient en aucune façon dans la création de la f.é.m. En pareil cas, la f.é.m. du système est déterminée par l'équation (9.21) qui est une conséquence directe de la théorie chimique. L'existence d'un potentiel entre deux métaux différents ne saurait donc être considérée comme une condition

obligatoire de l'apparition d'une f.é.m. et de la production d'une énergie par le système électrochimique. Contrairement aux conceptions de la théorie physique, une énergie électrique peut être fournie par un système électrochimique dans lequel les deux électrodes sont fabriquées avec un même métal.

9.1.4. NATURE DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL AUX SURFACES DE CONTACT

L'apparition d'un saut de potentiel à la surface de contact est causée par différents facteurs, liés dans une large mesure à la nature des phases en contact. Une des causes les plus fréquentes est l'échange de particules chargées. Au moment où s'établit un contact entre les phases l'échange s'effectue d'une façon prépondérante dans un sens quelconque, la conséquence en étant l'apparition d'un excès de particules d'un signe donné de l'un des côtés de l'interface et leur manque de l'autre côté. Cet échange non compensé conduit à la formation d'une *double couche électrique* et, par voie de conséquence, à l'apparition d'une différence de potentiel. Cette dernière influera, à son tour, sur la cinétique de l'échange, en égalisant les vitesses de migration des particules chargées dans les deux sens. Au fur et à mesure qu'augmente la différence de potentiel, on voit approcher le moment où il n'y aura plus de passage prépondérant des particules d'une phase à l'autre et où leurs vitesses de passage dans les deux sens deviendront égales. Cette valeur de d. d. p. correspond à l'équilibre entre les phases pour lequel les potentiels électrochimiques des particules chargées dans les deux phases sont égaux. Les particules chargées intervenant dans l'échange entre les phases peuvent être des ions positifs et négatifs ainsi que des électrons. La nature des phases en contact détermine lesquelles des particules passent d'une phase à une autre, en conditionnant par là l'apparition d'une d.d.p. Aux interfaces métal-vide ou métal-métal ces particules sont généralement des électrons. Lorsqu'il y a formation d'une interface métal-solution de sel de métal, ce sont les cations métal qui interviennent dans l'échange. La d.d.p. survenant à une interface verre-solution ainsi qu'à une interface résine échangeuse d'ions-solution résulte d'un échange auquel participent deux espèces ioniques d'un même signe. Aux interfaces verre-solution et cationite-solution ce seront des ions métal alcalin et hydrogène ; à l'interface anionite-solution, ce sera l'ion oxhydrile et un autre anion quelconque. Lorsqu'il y a contact de deux liquides non miscibles dont chacun contient à l'état dissous un même électrolyte, un potentiel s'établit du fait d'un passage non équivalent des deux ions de l'électrolyte d'une phase à l'autre, de la même manière que s'établit un potentiel de diffusion. Il s'ensuit que les deux potentiels, celui des phases liquides comme celui de diffusion, ne sont pas en équilibre.

L'apparition de potentiels a aussi pour cause l'adsorption privilégiée (sélective) des ions d'un signe déterminé au voisinage de l'interface. Dans ce cas, une des phases est imperméable aux ions et le saut de potentiel n'est pas localisé de part et d'autre de l'interface (comme c'est le cas du mécanisme d'échange intervenant dans la formation d'une différence de potentiel), mais il survient au sein de l'une des phases, au voisinage immédiat de l'interface (fig. 28, *a*). Un exemple type des potentiels apparaissant par ce mécanisme est le potentiel survenant à une interface solution-gaz. Il est impossible de mesurer la valeur absolue de cette différence de potentiel, mais l'on peut suivre sa variation en fonction de la composition de la

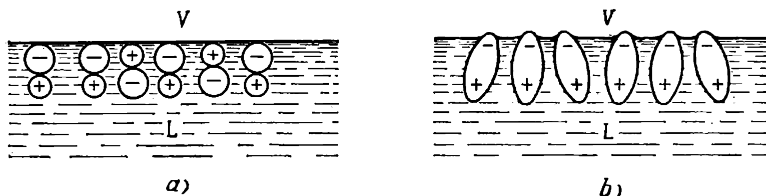


Fig. 28. Schéma illustrant l'apparition d'une d.d.p. à l'interface vide-phase liquide, survenant à la faveur d'une adsorption sélective d'ions (*a*) et d'une adsorption orientée de molécules polaires (*b*)

solution, bien que cela implique de grandes difficultés d'ordre expérimental. Les mesures de ce genre ont été effectuées par Gouy, Quincke ainsi que par Froumkine et ses collaborateurs. Il a été établi que ce sont normalement les anions qui manifestent la tendance la plus marquée à une adsorption privilégiée. C'est pourquoi on observe sinon toujours, du moins plus souvent que la partie négative de la double couche qui se forme ici est disposée plus près de l'interface, alors que la partie positive est éloignée vers l'intérieur de la solution.

La troisième cause éventuelle de l'apparition d'une différence de potentiel réside dans la tendance des particules polaires inchargées à être adsorbées d'une façon orientée à proximité de l'interface. En cas d'adsorption orientée l'une des extrémités du dipôle de la molécule polaire est orientée vers l'interface, et l'autre, du côté de la phase à laquelle appartient la molécule considérée (v. fig. 28, *b*). La valeur du potentiel qui apparaît ici est fonction du nombre de molécules adsorbées, de leur moment dipolaire et du degré d'orientation. Si, parmi les deux phases en contact, une seule est polaire, la double couche se formera du côté de l'interface situé dans la phase considérée; dans l'autre phase, non polaire, il n'y aura point de saut de potentiel. Si les deux phases sont polaires, on constatera dans chacune d'elles, à proximité de l'interface, la formation d'une double

couche électrique, donc l'apparition d'une différence de potentiel correspondante.

Les particules polaires (dont l'adsorption orientée est responsable de l'apparition d'un potentiel) peuvent être des molécules tant du solvant que du soluté, pour peu qu'elles soient susceptibles d'être adsorbées d'une façon privilégiée à l'interface. Au fur et à mesure que s'accroît la concentration de ces corps, on observe une augmentation progressive de la différence de potentiel jusqu'à une certaine valeur limite qui restera invariée en cas d'addition ultérieure d'un corps tensio-actif. Cette valeur limite du potentiel traduit la saturation de la couche superficielle en molécules polaires.

L'apparition d'une d.d.p. à l'interface ne saurait être attribuée dans le cas général à un seul des facteurs qui viennent d'être énumérés; elle est normalement le résultat de plusieurs phénomènes parallèles. Aussi peut-on présenter, selon Lange, le potentiel Galvani survenant entre deux phases α et β sous la forme d'une somme de trois potentiels

$$g_{\alpha\beta} = g_q + g_s + g_{dip}, \tag{9.23}$$

où g_q = le potentiel dû au transport de particules chargées d'une phase à une autre
g_s = le potentiel dû à une adsorption spécifique des ions
g_{dip} = le potentiel dipolaire résultant d'une adsorption orientée de molécules polaires à l'interface.

Il ressort de l'équation (9.23) que s'il n'y a pas d'échange de particules chargées, il restera la différence de potentiel due à l'adsorption des ions et des dipôles:

$$g_{\alpha\beta} = g_s + g_{dip}. \tag{9.24}$$

Si l'on exclut, à son tour, l'adsorption spécifique des ions, il restera toujours la d.d.p. due à l'adsorption orientée des molécules polaires:

$$g_{\alpha\beta} = g_{dip}. \tag{9.25}$$

Seule la suppression des trois effets (ou leur compensation réciproque) rend la différence de potentiel entre deux phases égale à zéro.

9.2. Théorie de l'apparition d'un potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode est une grandeur complexe déterminée par trois différences de potentiel individuelles: celle qui a lieu à l'interface métal de l'électrode-platine et celles qui apparaissent aux interfaces métal-solution et platine-solution. La théorie de l'apparition d'un potentiel d'électrode doit donc reposer sur des données précises concernant la nature du saut de potentiel entre deux métaux et celle du saut de potentiel à l'interface métal-solution.

9.2.1. POTENTIEL GALVANI À LA SURFACE DE CONTACT DE DEUX MÉTAUX

La relation entre le potentiel Volta et le potentiel Galvani peut être trouvée en recourant à la règle selon laquelle la somme de tous les travaux de transport d'une charge élémentaire suivant un circuit fermé est égale à zéro. En conséquence, le travail global de transport d'un électron à travers deux métaux en contact placés dans le vide, suivant un trajet indiqué dans la figure 29, doit lui aussi être égal à zéro, soit

$$\chi_{V1} + g_{12} + \chi_{2V} + \psi_{21} = 0$$

ou

$$g_{12} = \psi_{12} + \chi_{1V} + \chi_{V2}, \quad (9.26)$$

conformément à l'équation (9.4) appliquée à deux phases.

De cette manière, le potentiel Galvani entre deux phases est égal au potentiel Volta majoré de la somme de deux différences de potentiel de surface. L'équation (9.26) peut être considérée comme une généralisation de l'équation (9.4) pour une phase.

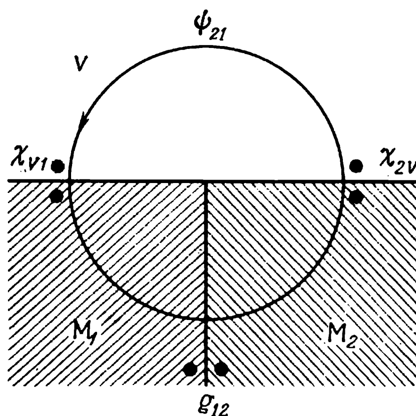


Fig. 29. Relation entre le potentiel Volta et le potentiel Galvani

Le travail de transport d'une particule i à charge zF d'une phase à une autre est déterminé, pour autant que l'on sache, par la différence des potentiels électrochimiques qu'a cette particule chargée dans les deux phases, cette différence étant par exemple $\mu^i_{\text{él. ch}1} - \mu^i_{\text{él. ch}2}$ pour les phases *1* et *2* (v. fig. 29).

En partant de l'équation (9.9), on peut écrire

$$\mu^i_{\text{él.ch}1} - \mu^i_{\text{él.ch}2} = \mu^i_1 - \mu^i_2 + z_i F g_{12}, \quad (9.27)$$

où μ^i_1 et μ^i_2 = les potentiels chimiques de la particule i dans les phases *1* et *2*

g_{12} = le potentiel Galvani à l'interphase.

La substitution de la valeur de g_{12} tirée de (9.26) dans (9.27) donne

$$\mu^i_{\text{él.ch }1} - \mu^i_{\text{él.ch }2} = \mu^i_1 - \mu^i_2 + z_i F\chi_1 - z_i F\chi_2 + z_i F_i \psi_{12}. \quad (9.28)$$

Pour la surface de contact de chacune de ces phases j avec le vide, est valable l'équation suivante :

$$\mu^i_{\text{él.ch }j} = \mu^i_j + z_i F\chi_j + z_i F\psi_j. \quad (9.29)$$

Le potentiel électrochimique de la particule i dans la phase j, comme son potentiel externe ψ_j, peut être mesuré par voie expérimentale. Leur différence, égale à la somme du potentiel chimique et du potentiel de surface

$$\mu^i_{\text{él.ch}\, j} - z_i F \psi_j = \mu^i_j + z_i F \chi_j, \tag{9.30}$$

peut elle aussi être déterminée. On appelle d'ordinaire la grandeur $\mu^i_j + z_i F \chi_j$ *potentiel réel* α de la particule i dans la phase j:

$$\mu^i_j + z_i F \chi_j = \alpha^i_j. \tag{9.31}$$

Le potentiel réel est égal en valeur absolue et de signe contraire au travail de transport d'une particule i à partir d'une phase j dans le vide, à savoir vers un point situé dans le voisinage immédiat de la surface de la phase j. Ce travail s'appelle *fonction de travail* ou bien *travail d'extraction* ou encore *travail de sortie* de la particule i ; il est normalement désigné par la lettre ω :

$$\omega^i_j = -\alpha^i_j. \tag{9.32}$$

La substitution de la valeur du travail d'extraction, tirée de (9.32), dans les équations (9.28) et (9.29) donne respectivement

$$\mu^i_{\text{él.ch}\, 1} - \mu^i_{\text{él.ch}\, 2} = \omega^i_2 - \omega^i_1 + z_i F \psi_{12} \tag{9.33}$$

et

$$\mu^i_{\text{él.ch}\, j} = -\omega^i_j + z_i F \psi_j. \tag{9.34}$$

L'équation (9.27) permet d'obtenir la valeur du potentiel Galvani entre deux phases 1 et 2 en équilibre. Dans les conditions d'équilibre

$$\mu^i_{\text{él.ch}\, 1} - \mu^i_{\text{él.ch}\, 2} = 0$$

et

$$g_{12} = \frac{\mu^i_2 - \mu^i_1}{z_i F}. \tag{9.35}$$

Si les deux phases sont des métaux, l'échange entre elles met en jeu des électrons dont la charge est $z_i F = -F$. Il est nécessaire en l'occurrence de mettre l'équation (9.35) sous la forme suivante :

$$g_{12} = \frac{\mu^e_1 - \mu^e_2}{F}, \tag{9.36}$$

d'où il ressort que le potentiel Galvani à la surface de contact de deux métaux est déterminé par la différence des potentiels chimiques de l'électron dans ces métaux. L'équation (9.36) pourrait servir de base pour le calcul du potentiel Galvani si l'on connaissait les potentiels chimiques des électrons dans ces deux phases. Toutefois, comme il a déjà été signalé, il n'est pas possible de déterminer pour

les particules chargées la variation des seuls potentiels chimiques, étant donné qu'au cours du transfert de ces particules d'une phase à l'autre, un travail électrique est produit simultanément avec le travail chimique. C'est pourquoi les équations (9.35) et (9.36) ne font que caractériser la relation entre les potentiels chimiques et le potentiel Galvani et elles ne permettent pas de calculer ce dernier.

La combinaison des équations (9.32) et (9.33) conduit à l'expression suivante pour le potentiel Volta entre les phases 1 et 2:

$$\psi_{12}=\frac{\omega_1^i-\omega_2^i}{z_iF}. \tag{9.37}$$

Pour le cas particulier du contact entre deux métaux

$$\psi_{12}=\frac{\omega_2^e-\omega_1^e}{N_Ae^-}. \tag{9.38}$$

De cette manière, le potentiel Volta entre deux métaux est égal à la différence négative entre les travaux d'extraction des électrons hors du premier et du second métal, divisée par la charge électronique. Le travail d'extraction électronique se prête à une détermination expérimentale directe; aussi peut-on calculer, à l'aide de l'équation (9.38), la valeur du potentiel Volta. Le travail d'extraction électronique est trouvé, par exemple, d'après la variation d'un courant thermo-électronique avec la température, en partant de l'*équation de Richardson*

$$i=AT^2e^{-\frac{\omega^e}{kT}}, \tag{9.39}$$

où A est la constante de Richardson. Plus faible est le travail d'extraction des électrons hors d'un métal donné, plus grand sera, à une température donnée, le nombre d'électrons susceptibles de quitter le métal et de passer dans le vide, et plus forte sera la charge positive excédentaire qui apparaît dans le métal. Si l'on rapproche deux métaux ayant des travaux d'extraction différents, les électrons passeront du métal ayant un travail d'extraction inférieur au métal dont le travail d'extraction est supérieur. La conséquence en est que le premier métal acquerra une charge positive, alors que le second sera chargé négativement, comme cela résulte d'ailleurs de l'équation (9.38).

Le *Tableau 35* donne les valeurs les plus probables des travaux d'extraction électronique pour divers métaux. Les valeurs des travaux d'extraction permettent de calculer les potentiels ψ_{12} pour ces métaux. C'est ainsi que pour le couple Cu/Zn

$$\psi_{Cu/Zn}=0{,}3\ V,$$

tandis que la f.é.m. du système

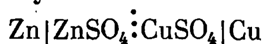

$$Zn\,|\,ZnSO_4\,\vdots\,CuSO_4\,|\,Cu$$

Tableau 35

Travail d'extraction électronique pour certains métaux

Métal	Travail d'extraction électronique, eV	Métal	Travail d'extraction électronique, eV
Ag	4,3	Mo	4,3
Al	4,2	Na	2,4
Bi	4,5	Ni	4,5
C (graphite)	4,7	Pb	4,0
Cd	4,0	Pt	4,9
Co	4,4	Sb	4,6
Cr	4,6	Sn	4,3
Cu	4,5	Ti	4,0
Fe	4,7 (4,35)	Tl	3,9
Ga	4,1	V	4,1
Hg	4,5	W	4,5
K	2,2	Zn	4,2
Mg	3,6	Zr	3,9
Mn	3,8		

est égale à 1,11 V. Le potentiel ψ_{12} constitue donc une part appréciable de la f.é.m. réversible d'un système électrochimique. Les données relatives aux travaux d'extraction électronique ne se distinguent pas par une haute précision, bien qu'au fur et à mesure du perfectionnement des modes opératoires, la divergence entre les valeurs des travaux d'extraction, trouvées par divers chercheurs, ne cesse de diminuer. Pour la plupart des métaux, les données expérimentales s'écartent de la valeur moyenne de $\pm 0{,}2$ eV au plus, la plupart du temps de $\pm 0{,}1$ eV, aussi les valeurs des travaux d'extraction sont-elles données dans le *Tableau 35* à un dixième d'électron-volt près.

9.2.2. THÉORIE OSMOTIQUE DE NERNST

La première théorie quantitative du potentiel d'électrode fut énoncée par Nernst en 1890; elle porte le nom de *théorie osmotique du potentiel d'électrode et de la force électromotrice.* La théorie de Nernst joua un rôle important dans l'évolution de l'électrochimie. Elle repose sur les principes suivants.

1° Le potentiel d'électrode est déterminé par la différence de potentiel à l'interface métal-solution, et la f.é.m. d'un système électrochimique est la différence de deux potentiels Galvani.

2° Le potentiel d'électrode n'apparaît qu'à la suite d'un échange d'ions entre le métal et la solution.

3° Les forces mobiles de l'échange d'ions sont la *pression osmotique du soluté* et la *pression électrolytique de dissolution du métal.*

Le premier principe ne saurait être considéré comme correct, car la différence de potentiel à l'interface métal-solution ne coïncide pas dans le cas général avec le potentiel d'électrode et elle n'en représente qu'une certaine partie. Il serait aussi erroné de croire que la f.é.m. d'un système électrochimique est toujours égale à la différence de deux potentiels Galvani. Elle est déterminée non par deux mais par trois sauts de potentiel, y compris celui qui apparaît à la surface de contact de deux métaux différents. Il s'ensuit que la théorie de Nernst ne saurait être considérée comme une théorie du potentiel d'électrode et de la f.é.m. C'est une théorie du potentiel Galvani métal-solution, c.-à-d. du terme entrant dans le potentiel d'électrode et dans la f.é.m. et qui dépend de la composition de la solution.

Le deuxième principe est en accord avec le mécanisme probable d'apparition d'une d.d.p. équilibrée à l'interface métal-solution, bien que l'ensemble des facteurs éventuels responsables de l'apparition d'un saut de potentiel à cette interface ne se limite pas à l'échange d'ions. S'il existe un équilibre entre l'électrode et la solution, l'importance du potentiel d'électrode sera la mesure de variation du potentiel isochore $\mathcal{F}$ (ou du potentiel isobare G) de la réaction d'électrode correspondante. Pour une réaction à l'électrode donnée, le potentiel d'électrode doit être une constante. Ainsi qu'il ressort de l'équation pour le potentiel d'électrode

$$\varepsilon_{\mathrm{LM}} = g_{\mathrm{MPt}} + g_{\mathrm{LM}} - g_{\mathrm{LPt}},$$

dans laquelle g_{MPt} et g_{LPt} sont des constantes pour le métal considéré, on voit bien qu'à l'état d'équilibre non seulement

$$\varepsilon_{\mathrm{LM}} = \mathrm{const},$$

mais aussi

$$g_{\mathrm{LM}} = \mathrm{const},$$

c.-à-d. que la différence de potentiel à l'interface métal-solution est déterminée, à l'état d'équilibre, par la nature de la réaction d'électrode et qu'elle ne dépend pas de la présence de corps tensio-actifs. En d'autres termes, on a dans le cas considéré

$$g_{\mathrm{LM}} = g_q + g_s + g_{dip} = \mathrm{const}.$$

D'autre part, il faut tenir compte de ce que la présence de corps tensio-actifs de type ionique ou moléculaire est de nature à modifier la valeur de chacun des trois termes (g_q, g_s et g_{dip}) constituant le saut de potentiel global, à condition que la valeur de g_{LM} soit restée invariée.

On en conclut que la théorie de Nernst n'intéresse qu'un seul terme entrant dans le potentiel Galvani à l'interface métal-solution. à savoir la quantité $g_{LM(q)}$ qui n'est donc autre que le « potentiel de Nernst ».

La justesse de l'hypothèse sur l'échange d'ions entre le métal et la solution au cours de l'établissement du potentiel d'équilibre (et après l'acquisition de celui-ci) a été prouvée par de nombreuses recherches faisant appel aux traceurs atomiques, recherches réalisées après l'énoncé de la théorie de Nernst. Elles ont mis en évidence le fait que si l'on ajoute au métal de l'électrode (il est plus pratique de réaliser les expériences de ce genre avec des amalgames de métaux) son isotope radioactif et que l'on le mette en contact avec une solution d'un sel de ce même métal, la solution elle aussi manifestera au bout d'un certain temps des propriétés radioactives. On aboutira à un résultat analogue si l'on prépare une solution d'un sel du métal formant électrode, contenant une certaine quantité de son isotope radioactif et que l'on fabrique l'électrode avec un métal non radioactif. Au bout d'un certain temps, l'électrode deviendra aussi radioactive. Il va de soi que l'on ne pourra obtenir de tels effets que s'il existe un échange d'ions entre l'électrode et la solution.

En recourant à cette méthode ainsi qu'à certaines autres, on est parvenu, non seulement à confirmer l'existence de l'échange d'ions en tant que tel, mais aussi à l'évaluer quantitativement. Etant donné que l'échange met en jeu des particules chargées, son intensité est exprimable en unités de courant à l'aide de *courant d'échange* I^0. On rapporte le courant d'échange à 1 cm² de l'interface électrode-solution ; il sert de caractéristique cinétique de l'équilibre entre l'électrode et la solution lorsque le potentiel d'électrode a une valeur

Tableau 36

Courant d'échange pour plusieurs électrodes à température de chambre

Electrode	Solution	Courant d'échange, A/cm²
$H^+ \mid H_2$, Hg	1,0 N H_2SO_4	$5\cdot10^{-13}$
$Ni^{2+} \mid Ni$	2,0 N $NiSO_4$	$2\cdot10^{-9}$
$Fe^{2+} \mid Fe$	2,0 N $FeSO_4$	10^{-8}
$Zn^{2+} \mid Zn$	2,0 N $ZnSO_4$	$2\cdot10^{-5}$
$Cu^+ \mid Cu$	2,0 N $CuSO_4$	$2\cdot10^{-5}$
$Zn^{2+} \mid Zn$, Hg	$2\cdot10^{-3}$ N $Zn(NO_3)_2+1{,}0$ N KNO_3	$7\cdot10^{-4}$
$H^+ \mid H_2$, Pt	0,2 N H_2SO_4	$1\cdot10^{-3}$
$Na^+ \mid Na$, Hg	1,0 N $NaOH+1\cdot10^{-3}$ N $N(CH_3)_4OH$	$4\cdot10^{-2}$
$Pb^{2+} \mid Pb$, Hg	$2\cdot10^{-3}$ N $Pb(NO_3)_2+1{,}0$ N KNO_3	10^{-1}
$Hg^{2+} \mid Hg$	$2\cdot10^{-3}$ N $Hg_2(NO_3)_2+2{,}0$ N $HClO_4$	$5\cdot10^{-1}$

d'équilibre. Une des premières recherches sur la détermination du courant d'échange fut effectuée par Reuter et coll. (1939). Les valeurs du courant d'échange pour plusieurs électrodes sont présentées dans le *Tableau 36*. L'intensité de l'échange dépend de la nature de l'électrode et varie dans de larges limites.

Le troisième principe de la théorie osmotique de Nernst implique que les courants d'échange résultent de l'existence des forces de pression osmotique de la solution et de la pression électrolytique de dissolution du métal.

L 's principes exposés ci-dessus permirent à Nernst de brosser un tableau qualitatif de l'apparition d'une différence de potentiel à

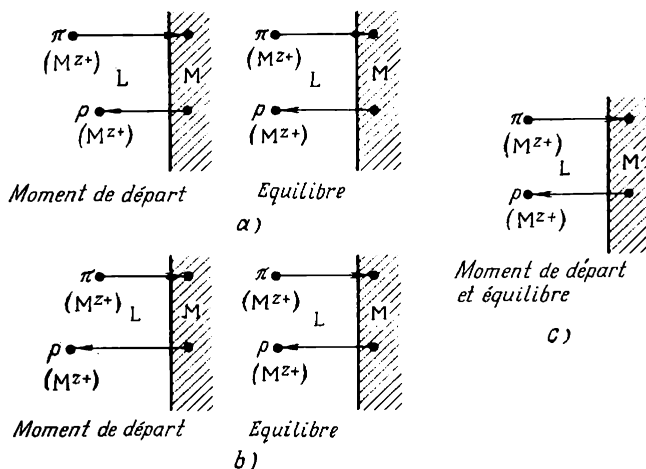


Fig. 30. Schéma illustrant l'apparition d'une d.d.p. à l'interface métal-solution contenant les ions métal selon Nernst

Les longueurs des flèches sont proportionnelles aux vitesses des phénomènes correspondants, exprimées en unités choisies de façon arbitraire

l'interface métal-solution et de déduire une relation quantitative entre l'importance de cette différence et la composition de la solution. Ses conclusions se ramenaient essentiellement à ce qui suit.

Quand on plonge un métal dans une solution contenant les ions de ce métal, on déclenche aussitôt un échange d'ions entre le métal et la solution. Trois cas peuvent alors être envisagés, suivant la nature du métal et la composition de la solution (fig. 30).

1° La pression osmotique π est supérieure à la pression électrolytique de dissolution p (fig. 30, *a*).

2° La pression osmotique π est inférieure à la pression électrolytique de dissolution p (fig. 30, *b*).

3° La pression osmotique π est égale à la pression électrolytique de dissolution p (fig. 30, *c*).

Dans les deux premiers cas, au moment où s'établit le contact entre le métal et la solution, on verra s'amorcer le passage privilégié des ions soit de la solution dans le métal ($\pi > p$), soit du métal dans la solution ($\pi < p$). Les ions métal étant chargés positivement, leur passage privilégié dans l'une des phases aura pour conséquence l'apparition dans celle-ci d'une charge positive, alors que l'autre phase acquerra une charge négative. De toute façon, la différence de potentiel résultant de la répartition non uniforme des charges accélérera le processus lent et freinera le processus rapide, comme c'est le cas du mécanisme d'échange provoquant l'apparition d'une d.d.p. entre phases. Au bout d'un certain laps de temps (très court), la d.d.p. égalisera les vitesses d'échange dans les deux sens. Le potentiel ne variera plus, en conservant une valeur constante correspondant à l'équilibre métal-solution. De la même manière, les vitesses de passage des ions dans les sens solution-métal ($\vec{I}$) et métal-solution ($\overleftarrow{I}$) deviendront constantes et égales en valeur absolue au courant d'échange:

$$\vec{I} = \overleftarrow{I} = I^0. \tag{9.40}$$

Dans ces conditions, le travail osmotique

$$RT \ln \frac{p}{\pi}$$

sera compensé par le travail électrique $g_q zF$, c.-à-d. que

$$RT \ln \frac{p}{\pi} + g_q zF = 0, \tag{9.41}$$

d'où l'on obtient

$$g_q = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{\pi}. \tag{9.42}$$

Etant donné que dans la théorie osmotique le potentiel Galvani à l'interface solution-métal s'identifie au potentiel d'électrode, on peut écrire, au lieu de (9.42),

$$\varepsilon_{\mathrm{LM}} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{\pi}. \tag{9.43}$$

L'équation (9.43) montre qu'à $\pi > p$ le métal acquiert une charge positive, et la solution, une charge négative; de plus, g_q et par conséquent le potentiel d'électrode $\varepsilon_{\mathrm{LM}}$ seront positifs. A $\pi < p$ on observe une distribution inverse des charges entre le métal et la solution, aussi les valeurs de g_q et de $\varepsilon_{\mathrm{LM}}$ seront-elles négatives. Enfin, si $\pi = p$, le métal se trouve non chargé par rapport à la solution et la d.d.p. à l'interface métal-solution n'apparaît point, c.-à-d. que g_q et $\varepsilon_{\mathrm{LM}}$ seront égaux à zéro.

Ces conclusions tirées de la théorie de Nernst doivent être considérées comme erronées, puisque la d.d.p. g_q ne représente pas toute

la valeur du potentiel d'électrode ε_{LM}. A g_q nulle, la valeur de ε_{LM} peut être différente de zéro et doit dépendre du travail d'extraction d'un électron hors d'un métal donné. En outre, la d.d.p. g_{LM} peut être différente de zéro même dans le cas où le mécanisme d'échange n'entraîne pas l'apparition de charges excédentaires de part et d'autre de l'interface. L'apparition d'une différence de potentiel dans ces conditions peut avoir pour cause une orientation appropriée des molécules polaires et une adsorption spécifique d'ions [v. équation (9.23)].

En conformité avec la théorie d'Arrhenius, Nernst considérait, que les lois des gaz parfaits sont valables pour les solutions d'électrolytes. Dès lors, la pression osmotique de la solution est exprimable par la concentration des ions correspondants

$$\pi = RTc,$$

d'où l'on tire, compte tenu également de (9.43), que

$$\varepsilon_{LM} = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{p}{RT} + \frac{RT}{zF}\ln c_{M^{z+}}. \qquad (9.44)$$

Si, dans l'équation (9.44), la concentration $c_{M^{z+}}$ est égale à 1 ion-g/l, on aura

$$\varepsilon_{LM} = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{p}{RT} \equiv \varepsilon^0_{LM}, \qquad (9.45)$$

où ε^0_{LM} est le *potentiel normal de Nernst*. En introduisant la valeur du potentiel normal, on peut, au lieu de (9.44), écrire l'expression suivante :

$$\varepsilon_{LM} = \varepsilon^0_{LM} + \frac{RT}{zF}\ln c_{M^{z+}}. \qquad (9.46)$$

L'aspect de l'équation (9.46) ne diffère pas de celui de l'équation thermodynamique générale pour le potentiel d'électrode, appliquée au cas particulier des électrodes métalliques de première espèce. Le potentiel normal de Nernst pourra être identifié au potentiel standard si, dans l'équation (9.46), on substitue les activités aux concentrations

$$\varepsilon_{LM} = \varepsilon^0_{LM} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}} = \varepsilon^0_{LM} + \frac{RT}{zF}\ln c_{M^{z+}} f_{M^{z+}}.$$

L'équation (9.46) s'appelle *équation de Nernst pour le potentiel d'électrode*; le même nom est souvent donné aux équations (9.43) et (9.44) ainsi qu'à l'équation générale (7.7).

Selon la théorie de Nernst, le potentiel normal est une simple fonction de la pression électrolytique de dissolution du métal. Il serait possible de le calculer pour divers métaux d'après les valeurs connues de p. Un tel calcul s'avère toutefois impossible, puisque p ne se prête pas à une détermination directe. On peut néanmoins

évaluer (en partant des valeurs connues des potentiels standard) la variation de p lors du passage d'un métal formant électrode à un autre. Si, par exemple, la pression électrolytique de dissolution, correspondant à l'électrode standard à hydrogène, est posée égale à 1 atm, la pression électrolytique de dissolution du béryllium se chiffrera à environ 10^{43} atm, celle du cuivre, à 10^{-20} atm. Il va sans dire que ces valeurs ne peuvent traduire les pressions qui existent réellement et que derrière la notion de pression électrolytique de dissolution, introduite par Nernst, se profilent certaines autres caractéristiques du système électrode-solution.

La formule de Nernst est valable pour les électrodes de première espèce, et le domaine d'applications de celle-ci est limité aux électrodes de ce type. Il est toutefois nécessaire de noter qu'il ne faut pas considérer ce caractère limité comme un inconvénient irrémédiable de la théorie de Nernst. C'est ainsi que Peters montra (1898) qu'en s'inspirant des idées fondamentales de Nernst, on pouvait obtenir des équations pour les électrodes d'oxydoréduction, équations qui étaient en acccord avec l'expérience. Les idées de Nernst furent développées par Butler dans ses travaux (1924) où il réussit à déduire par voie cinétique des équations valables pour divers types d'électrodes.

La théorie de Nernst aboutit à la conclusion que les potentiels standard d'électrode ne dépendent pas de la nature du solvant, étant donné que la grandeur p déterminant le potentiel normal ou le potentiel standard d'une électrode n'est pas fonction des propriétés du solvant et ne dépend que des propriétés du métal. Toutefois, ni l'expérience ni les considérations théoriques ne sont en accord avec des affirmations de ce genre, ce qui montre la nécessité d'une révision des postulats physiques sur lesquels repose la théorie de Nernst.

9.2.3. THÉORIE DU POTENTIEL D'ÉLECTRODE, FONDÉE SUR L'HYDRATATION (LA SOLVATATION)

La théorie osmotique de Nernst ne met pas en évidence l'essence physique des phénomènes responsables de l'apparition d'une différence de potentiel à l'interface métal-solution, car cette théorie est basée sur les conceptions simplifiées d'Arrhenius au sujet de la dissociation électrolytique. L'inconvénient majeur de la théorie d'Arrhenius réside dans l'identification des propriétés des solutions électrolytiques à celles des systèmes gazeux parfaits, c.-à-d. dans la méconnaissance de l'interaction des ions entre eux et avec les molécules de solvant. Le même inconvénient est inhérent à la théorie de Nernst. L'évolution de la théorie du potentiel d'électrode a fait le même chemin que l'évolution de la théorie des solutions d'électrolytes. Les défauts de cette théorie, aussi bien que ses progrès, ont eu également des répercussions dans la théorie des potentiels d'élec-

trode. Ainsi, l'introduction de la notion de coefficient d'activité (en tant que grandeur tributaire de l'interaction interionique) et de celle d'activité (en tant que concentration effective), qui avait été un grand progrès dans l'évolution de la théorie des solutions, permit d'établir, en partant de la théorie de Nernst, une relation correcte au point de vue qualitatif entre le potentiel d'électrode et la composition de la solution. La prise en considération de l'interaction soluté-solvant, point sur lequel insistait Mendéléev, et, tout particulièrement, la prise en compte de la formation éventuelle, au sein des solutions, d'ions hydratés ou solvatés (Kabloukov) marquèrent l'évolution de la théorie des solutions électrolytiques. Ces deux conjectures permirent de trouver le pourquoi de la dissociation des électrolytes en ions. La solvatation ionique doit aussi jouer un rôle non négligeable dans l'établissement de l'équilibre entre l'électrode et la solution.

Théorie de Pissarjevski-Izgarychev. La théorie expliquant le mécanisme de l'apparition d'un potentiel d'électrode, fondée sur les phénomènes de solvatation, fut formulée pour la première fois par Pissarjevski (1912-1914). Il considérait que dans l'engendrement d'un potentiel d'électrode deux phénomènes jouaient un rôle prépondérant. Le premier est le phénomène d'ionisation du métal formant électrode, qui entraîne l'apparition, au sein de ce métal, d'ions et d'électrons libres:



$$\mathrm{M} = \mathrm{M}^{z+} + ze^{-}. \tag{9.47}$$

L'équation (9.47) n'est pas contraire aux conceptions modernes de la nature de l'état métallique, selon lesquelles dans les nœuds du réseau cristallin du métal sont disposés ses ions en équilibre avec les électrons de valence mis en commun; ces derniers forment un gaz électronique et assurent la conduction métallique. Le second phénomène est l'interaction du solvant L avec les ions métal M^{z+} contenus dans le réseau cristallin:



$$\mathrm{M}^{z+} + x\mathrm{L} = \mathrm{ML}_x^{z+}. \tag{9.48}$$

La réaction globale responsable de l'apparition d'une différence de potentiel à l'interface métal-solution doit donc s'écrire



$$\mathrm{M} + x\mathrm{L} = \mathrm{ML}_x^{z+} + ze^{-}. \tag{9.49}$$

Cette réaction a pour constante d'équilibre

$$K = \frac{[\mathrm{ML}_x^{z+}]\,[e^{-}]^z}{[\mathrm{M}]\,[\mathrm{L}]^x}. \tag{9.50}$$

Il s'ensuit, selon Pissarjevski, que le passage des ions du métal dans la solution s'effectue non à cause de la pression électrolytique

de dissolution du métal, propriété dont le sens physique est obscur, mais par suite de l'interaction de celui-ci avec les molécules de solvant. La dissociation électrolytique des électrolytes et l'apparition d'un potentiel d'électrode sont donc dues à un même phénomène, celui de solvatation (d'hydratation en cas de solutions aqueuses) des ions. Il ressort de l'équation (9.49) que la dissolution fournit non des ions libres mais des ions solvatés, dont les propriétés sont fonction de la nature du solvant. C'est pourquoi, à la différence de la théorie de Nernst, la valeur du potentiel standard d'une électrode donnée doit varier d'un solvant à un autre. Cette relation a été effectivement mise en évidence et a fait l'objet des recherches de nombreux auteurs (Izgarychev, Brodski, Pleskov, Hartley, Izmaïlov). On a établi que la variation du potentiel d'électrode d'un solvant à un autre est d'autant plus forte que le rayon de l'ion intervenant dans la réaction à l'électrode est plus petit et que la charge en est plus grande. Selon Pleskov, les potentiels des électrodes à césium, à rubidium et d'iode sont les moins sujets à des variations : l'établissement de l'équilibre à ces électrodes met en jeu des ions monovalents d'une taille considérable. Par contre, ces variations sont particulièrement importantes s'il s'agit d'ions hydrogène et de cations polyvalents de petite taille. C'est précisément à l'existence d'une telle relation entre les potentiels d'électrode et la nature du solvant que l'on devait s'attendre si l'on s'inspirait des idées de Pissarjevski au sujet du rôle joué par les phénomènes de solvatation dans l'engendrement du saut de potentiel à l'interface métal-solution. Afin de pouvoir comparer quantitativement les potentiels existant dans divers solvants, on utilise comme électrode standard au potentiel de zéro l'électrode à césium, son potentiel ne dépendant presque pas de la nature du solvant.

Izmaïlov a proposé de se servir, pour tous les solvants, d'une échelle d'hydrogène absolue. Il a déterminé la différence des chaleurs de solvatation de l'ion hydrogène, variant d'un solvant à un autre, et il a calculé la différence des potentiels standard de l'électrode à hydrogène dans des solvants appropriés. Les données caractérisant l'influence du solvant sur les potentiels de quelques-unes des électrodes, qu'il a obtenues, sont portées dans le *Tableau 37*.

Il ressort du *Tableau 37* que, non seulement la valeur du potentiel d'électrode varie d'un solvant à un autre, mais quelquefois aussi l'ordre de succession des électrodes dans la série électrochimique (cas des électrodes I^-/I_2 et Ag^+/Ag dans l'eau et dans l'ammoniac liquide). Si l'on compose un système électrochimique avec des électrodes équivalentes plongées dans des solvants différents, on pourra obtenir une f.é.m. considérable à condition d'éliminer les potentiels survenant au sein de liquide. C'est ainsi que la f.é.m. initiale d'une chaîne



$$Pt,\ H_2 \mid H^+,\ HCOOH \parallel H^+,\ NH_3 \mid H_2,\ Pt$$

Tableau 37

Potentiels standard d'électrode dans différents solvants
(par ordre croissant de la valeur positive du potentiel dans une solution aqueuse)

Electrode	Solvant				
	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$HCOOH$	NH_3
$Li^+ \mid Li$	—2,95	—2,90	—2,70	—2,96	—3,24
$Rb^+ \mid Rb$	—2,93	—	—	—2,93	—2,93
$Cs^+ \mid Cs$	—2,93	—2,95	—	—2,92	—2,95
$K^+ \mid K$	—2,92	—2,72	—2,60	—2,85	—2,98
$Na^+ \mid Na$	—2,71	—2,58	—2,43	—2,90	—2,85
$Zn^{2+} \mid Zn$	—0,76	—0,54	—0,39	—0,73	—1,53
$Cd^{2+} \mid Cd$	—0,40	—0,23	—0,13	—0,23	—1,20
$H^+ \mid H_2$, Pt	—0	+0,20	+0,25	+0,52	—1,00
$I^- \mid I_2^-$, Pt	+0,54	+0,56	+0,55	—	+0,45
$Ag^+ \mid Ag$	+0,80	+0,96	+1,00	+0,69	—0,18
$Cl^- \mid Cl_2$, Pt	+1,34	+1,32	+1,30	+1,51	+1,03

doit atteindre 1,52 V. Cette quantité est supérieure à la f.é.m. de la pile Daniell-Jacobi comportant deux métaux aussi différents au point de vue électrochimique que le cuivre et le zinc. On en déduit que l'influence qu'exerce la nature du solvant sur la valeur du potentiel d'électrode est parfaitement comparable à celle qu'exerce la nature du métal.

Sous ce rapport, les travaux d'Izgarychev qui développa (1926-1928) considérablement les théories qualitatives de Pissarjevski et jeta les bases d'une *théorie des potentiels d'électrode et des f.é.m. basée sur l'hydratation (la solvatation)*, suscitent un intérêt particulier. Selon Izgarychev, au voisinage de l'interface métal-solution on peut trouver tant des ions métal que des molécules d'eau adsorbées (fig. 31). Les ions métal sont susceptibles de passer de la phase aqueuse dans la phase métallique, en perdant dans ce cas leur enveloppe d'hydratation, et d'entrer dans la composition du réseau cristallin. En même temps, les molécules d'eau (ou d'un autre solvant), adsorbées et orientées d'une façon déterminée à l'interphase, sont de nature à interagir avec les ions présents dans le

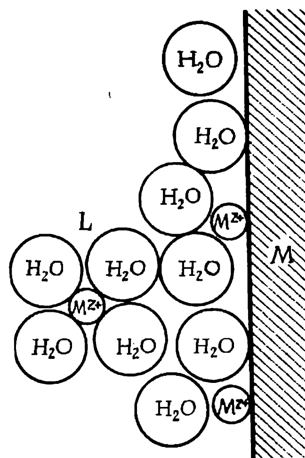


Fig. 31. Modèle de la couche limite métal-solution selon Izgarychev

métal et, dans certaines conditions, à les arracher au réseau cristallin. Par conséquent, la valeur du potentiel d'électrode doit dépendre, selon Izgarychev, de la solidité des liaisons au sein du métal et de l'énergie d'hydratation de l'ion. Izgarychev a également montré comment on pouvait, sur la base de sa théorie et à partir de données thermochimiques, calculer les potentiels d'électrode rapportés à l'échelle d'hydrogène et les forces électromotrices de diverses piles galvaniques.

Evolution ultérieure de la théorie du potentiel d'électrode fondée sur la solvatation. Des idées analogues à celles qui sont à la base de la théorie de Pissarjevski-Izgarychev fondée sur l'hydratation furent utilisées par la suite dans les travaux d'autres auteurs. Ainsi, Gurney employa (1932) une méthode cinétique proposée par Butler en vue de résoudre le problème de l'apparition d'un potentiel d'électrode équilibré. Les idées de Gurney au sujet du caractère de l'interaction métal-solution coïncident avec la théorie d'Izgarychev. Dès lors, il est permis de considérer ses calculs comme une interprétation quantitative de certaines idées fondamentales de la théorie d'Izgarychev fondée sur l'hydratation.

Selon Gurney, la probabilité de transport de l'ion métallique de la solution au métal (transport direct) est proportionnelle au nombre d'ions métalliques en contact avec la surface du métal du côté de la solution (v. fig. 31), alors que la probabilité de transport inverse est proportionnelle au nombre de molécules de solvant présentes sur la surface du métal. La théorie de Gurney postule : si N_L est le nombre de molécules de solvant, et N_m, le nombre d'ions dans tout le volume de la solution, on pourra écrire pour le nombre de transports directs $\overrightarrow{n}$ et pour celui de transports inverses $\overleftarrow{n}$:

$$\overrightarrow{n}=\overrightarrow{k}N_m \tag{9.51}$$

et

$$\overleftarrow{n}=\overleftarrow{k}N_L. \tag{9.52}$$

Les niveaux énergétiques d'un ion dans la solution et au sein du métal étant différents, les coefficients de proportionnalité $\overrightarrow{k}$ et $\overleftarrow{k}$ doivent être fonction de la variation d'énergie survenant lors du passage de l'ion d'une phase dans une autre. Ces variations d'énergie peuvent être évaluées à l'aide d'un diagramme représenté par la figure 32. Ici, la courbe potentielle de gauche traduit la variation d'énergie libre de l'ion en tant que fonction de la distance entre l'ion et les molécules d'eau qui l'hydratent ; les positions des molécules d'eau sont d'ailleurs considérées comme préétablies, elles sont marquées par une ligne verticale en pointillé. L'horizontale u_L correspond au niveau de vibration inférieur de l'ion en solution, l'horizon-

tale u_0, au niveau énergétique d'un ion gazeux libre. La courbe potentielle de droite traduit la variation d'énergie d'un ion métallique en tant que fonction de la distance qui le sépare de la surface immobile du métal. L'horizontale u_m sur cette courbe correspond au niveau de vibration inférieur de l'ion dans la couche superficielle du réseau métallique. Pour que le passage direct puisse s'effectuer, l'ion doit posséder une réserve d'énergie $\vec{u}$ qui lui permette de monter au niveau u_0 à partir du niveau u_L:

$$\vec{u} = u_0 - u_L, \qquad (9.53)$$

où $\vec{u}$ peut être considéré comme l'énergie d'arrachement de l'ion à la solution. Un ion effectuant un passage en sens inverse doit monter du niveau u_m au niveau u_0. Soit

$$\overleftarrow{u} = u_0 - u_m, \qquad (9.54)$$

$\overleftarrow{u}$ sera alors l'énergie requise pour la réalisation de ce processus; on peut la définir comme le travail d'extraction de l'ion hors du métal.

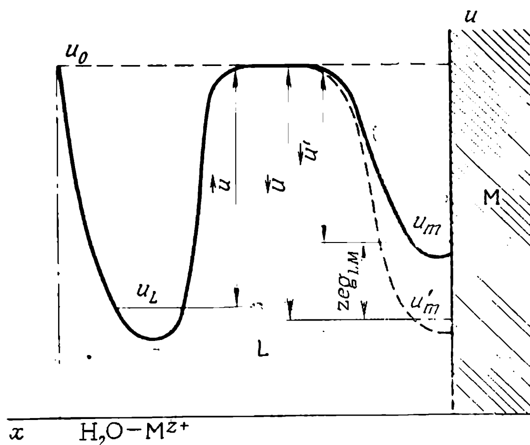


Fig. 32. Diagramme de potentiel selon Gurney

En supposant que la statistique de Maxwell-Boltzmann soit valable pour la répartition des ions entre les niveaux énergétiques, on peut écrire, au lieu de (9.51) et (9.52), des équations prenant en compte la variation de l'énergie d'un ion, survenant lors de ses passages directs et inverses:

$$\vec{n} = \alpha N_m e^{-\frac{\vec{u}}{kT}} = \alpha N_m e^{\frac{u_L - u_0}{kT}} \qquad (9.55)$$

et

$$\overleftarrow{n} = \beta N_L e^{-\frac{\overleftarrow{u}}{kT}} = \beta N_L e^{\frac{u_m - u_0}{kT}}, \tag{9.56}$$

où α et β sont les facteurs de probabilité de transport.

Habituellement, au moment de l'immersion du métal dans la solution, $\overrightarrow{n} \neq \overleftarrow{n}$, c.-à-d. que l'on observe un passage privilégié des ions dans un sens. Il en résulte une différence de potentiel entre le métal et la solution, laquelle, à son tour, modifie les états énergétiques des ions au voisinage de l'interface. Avec le temps, lorsque l'équilibre est atteint, les fréquences de passages des ions dans les deux sens deviennent égales

$$\overrightarrow{n}_{(g_{LM})} = \overleftarrow{n}_{(g_{LN})},$$

où g_{LM} est la différence de potentiel équilibrée entre le métal et la solution.

Il est permis de supposer que l'énergie qui dépend du potentiel apparu ne modifiera que l'état énergétique des ions présents à la surface du métal. Dans ce cas, le niveau u_m diminuera d'une quantité zeg_{LM} pour s'abaisser jusqu'au niveau u'_M, ce qui est représenté dans la figure 32 par une courbe en pointillé. Le nombre de passages inverses sera alors déterminé par l'équation

$$\overleftarrow{n}_{(g_{LM})} = \beta N_L e^{\frac{u_m + zeg_{LM} - u_0}{kT}}. \tag{9.57}$$

Etant donné que $\overrightarrow{n}_{(g_{LM})} = \overleftarrow{n}_{g_{LM}}$, on a

$$\alpha N_m e^{\frac{u_L - u_0}{kT}} = \beta N_L e^{\frac{u_m + zeg_{LM} - u_0}{kT}}$$

et

$$g_{LM} = \frac{u_L - u_m}{ze} + \frac{kT}{ze} \ln \frac{\alpha N_m}{\beta N_L}. \tag{9.58}$$

L'équation (9.58) traduit la dépendance de la différence de potentiel métal-solution en fonction du rapport entre les niveaux de vibration inférieurs de l'ion métallique en solution et au sein du métal, ainsi qu'en fonction de la concentration de la solution. Le rapport du nombre de particules dissoutes au nombre de molécules de solvant N_m/N_L peut être considéré comme une grandeur proportionnelle à la concentration exprimée, par exemple, en ion-g/l. Comme il ressort des équations (9.53) et (9.54), ainsi que de la figure 32,

$$u_L - u_m = -(h - y), \tag{9.59}$$

où h traduit la valeur de l'énergie d'hydratation d'un ion individuel dans la solution d'une composition donnée et y correspond au travail

d'extraction de l'ion hors du métal dans le vide ω^i pris avec le signe contraire. A l'aide de l'équation (9.59) et en passant des ions aux ions-grammes, Gurney récrit l'équation (9.58) comme suit :

$$g_{LM} = \frac{Y^i - \bar{U}_h}{zF} + \frac{RT}{zF} \lg \gamma c, \qquad (9.60)$$

où $\gamma = \alpha k/\beta$ (k étant le facteur de conversion des unités de concentration N_m/N_L en unités c); $\bar{U}_h = N_A h$ et $Y^i = N_A y^i$. L'énergie d'hydratation $\bar{U}_h$ se rapporte à une solution idéale. Dans une solution réelle, étant donné l'interaction ions-ions, l'énergie d'hydratation sera plus grande que dans la solution idéale * :

$$U_h > \bar{U}_h.$$

La différence entre les énergies d'hydratation U_h et $\bar{U}_h$ sera fonction de la concentration de la solution, soit

$$U_h = \bar{U}_h + \varphi(c).$$

Si l'on introduit une certaine fonction de la concentration ξ, déterminée par l'équation

$$RT \ln \xi = \varphi(c),$$

on aura

$$U_h = \bar{U}_h + RT \ln \xi. \qquad (9.61)$$

La substitution de la valeur de U_h tirée de l'expression (9.61) dans (9.60) donne

$$g_{LM} = \frac{Y^i - U_h}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \xi c \gamma. \qquad (9.62)$$

Par son sens physique, ξ doit s'identifier au coefficient d'activité f. En posant $\gamma = 1$ (ce qui est très probable) et en admettant que $g_{LM} = \varepsilon_{LM}$ (ce qui est erroné), Gurney a déduit l'équation suivante pour le potentiel d'électrode :

$$\varepsilon_{LM} = \frac{Y^i - U_h}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \qquad (9.63)$$

Pour $a_{M^{z+}} = 1$, on a

$$\varepsilon_{LM} = \frac{Y^i - U_h}{zF} = \varepsilon^0_{LM} \qquad (9.64)$$

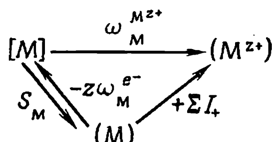
et l'équation de Gurney peut être récrite

$$\varepsilon_{LM} = \varepsilon^0_{LM} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

A la différence de l'équation de Nernst, dans laquelle figure la grandeur indéfinie qu'est la pression électrolytique de dissolution,

* Si un ion quitte une solution réelle, il doit, non seulement se débarrasser de l'enveloppe d'hydratation, mais encore vaincre l'attraction de l'atmosphère ionique qui l'entoure.

la formule de Gurney pour le potentiel standard inclut le travail d'extraction de l'ion hors du métal et l'énergie de son hydratation, c.-à-d. des grandeurs ayant un sens physique défini. Le travail d'extraction ionique peut être trouvé à partir du cycle suivant :



Le transport direct à partir du métal dans le vide d'un ion-gramme de métal implique une absorption d'énergie égale au travail d'extraction ω_M^M . On peut également réaliser ce transport en deux étapes. Il faut d'abord sublimer un atome-gramme de métal pour l'obtenir sous forme d'atomes libres gazeux, ce qui requiert une énergie de sublimation S_M, puis ioniser les atomes de métal gazeux en les transformant en ions métal gazeux de charge z. La dépense d'énergie à cette étape est égale à la somme des potentiels d'ionisation ΣI_+. Les électrons retournent dans le métal en dégageant une énergie égale au travail d'extraction électronique $\omega_M^{e^-}$. Le travail de sortie de l'ion dans le vide s'exprime donc de la manière suivante :

$$\omega_M^{M^{z+}} = S_M + \sum I_+ - z\omega_M^{e^-}. \qquad (9.65)$$

Toutes les grandeurs figurant dans l'équation (9.65) sont déterminables expérimentalement ; il est vrai qu'elles ne le sont pas toujours avec une grande précision. Il peut donc sembler que la formule de Gurney donne une possibilité de principe pour le calcul théorique de la valeur absolue d'un potentiel d'électrode à partir des caractéristiques énergétiques du métal et de la solution. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que la théorie de Gurney, tout comme celle de Nernst, ne définit pas l'ensemble du potentiel d'électrode mais seulement une partie de celui-ci, à savoir la différence de potentiel métal-solution. Mais cette grandeur elle-même ne se prête pas au calcul, car la théorie de Gurney ne prend pas en compte la d.d.p. que l'ion franchit au cours de son trajet du vide à la solution. La valeur numérique de cette d.d.p. n'est connue qu'approximativement, aussi la formule de Gurney détermine-t-elle la d.d.p. entre le métal et la solution à une certaine grandeur près.

Malgré ce défaut, la théorie de Gurney mérite tout de même quelque attention. On lui est redevable de la première équation conforme à la réalité pour le potentiel Volta à l'interface métal-solution. Le potentiel Volta entre deux métaux est égal à la différence des travaux d'extraction des électrons hors de ces métaux [v. équation

(9.38)]. L'équation (9.38) n'implique pas d'hypothèses spéciales limitant son emploi à une seule interface quelconque. Dès lors, il est permis de considérer que le potentiel Volta pour la surface de contact de deux phases quelconques est déterminé par la différence des travaux d'extraction des particules chargées correspondantes pour les expulser des deux phases dans le vide. Dans le cas de l'interface métal-solution, ces particules chargées sont des ions.

La formule de Gurney pour le potentiel standard (9.64) est en fait une équation décrivant le potentiel Volta, et non le potentiel Galvani à l'interface solution-métal, et on peut la récrire comme suit :

$$\psi_{\mathrm{LM}}=\frac{Y_{\mathrm{M}^{z+}}-A_{\mathrm{r}}}{zF}=\frac{\omega_{\mathrm{L}}^{\mathrm{M}^{z+}}-\omega_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}^{z+}}}{zF}, \qquad (9.66)$$

où $A_{\mathrm{r}}=-\Delta G_{h(\mathrm{r})}$ est l'énergie réelle d'hydratation.

Etant donné que, selon l'équation (3.22),

$$A_{\mathrm{r}}=A_{\mathrm{ch}}\pm zF\chi_{\mathrm{LV}},$$

où A_{ch} est l'énergie chimique d'hydratation et χ_{LV}, le potentiel de surface à l'interface solution-vide, dont la valeur est inconnue, il n'est pas possible de calculer la valeur absolue de ψ_{LM} selon la formule de Gurney. Toutefois, cette dernière peut servir de base pour évaluer l'influence exercée par la nature du solvant ainsi que par celle du métal sur les f.é.m. des systèmes électrochimiques et sur les potentiels d'électrode conventionnels. Ces questions, qui revêtent une importance de principe pour l'électrochimie, ont été étudiées en détail par Pleskov et Izmaïlov.

Izmaïlov fait appel à l'équation (9.16)

$$E=\psi_{12}+\psi_{\mathrm{L}2}-\psi_{\mathrm{L}1},$$

valable soit pour les piles électrochimiques sans jonction liquide, soit pour les piles possédant un potentiel de diffusion éliminé du type

$$\mathrm{M}_1|\mathrm{M}_1^{z+}||\mathrm{M}_2^{z+}|\mathrm{M}_2. \qquad (9.67)$$

Elle est notamment valable pour un système électrochimique déterminant le potentiel d'électrode d'un métal par rapport à l'échelle d'hydrogène conventionnelle :

$$\mathrm{Pt},\ \mathrm{H}_2|\mathrm{H}^+||\mathrm{M}^{z+}|\mathrm{M}. \qquad (9.68)$$

Après avoir substitué dans l'équation (9.16) la valeur des potentiels Volta tirée des équations (9.38) et (9.66), supposé que ${}_1z_+={}_2z_+=$ $=z_+$ et $z_+=z_-=z$ et posé les activités des participants de la réaction électrochimique égales à l'unité, Izmaïlov a obtenu

$$E^0=\frac{\omega_1^{e^-}-\omega_2^{e^-}}{F}+\frac{\omega_1^{\mathrm{M}_1^{z+}}+A_{\mathrm{r}_1}}{zF}-\frac{\omega_2^{\mathrm{M}_2^{z+}}+A_{\mathrm{r}_2}}{zF} \qquad (9.69)$$

ou

$$E^0 = \frac{\omega_1^{e^-} - \omega_2^{e^-}}{F} + \frac{\omega_1^{M_1^{z+}} + A_{ch_1}}{zF} - \frac{\omega_2^{M_2^{z+}} + A_{ch_2}}{zF}, \qquad (9.70)$$

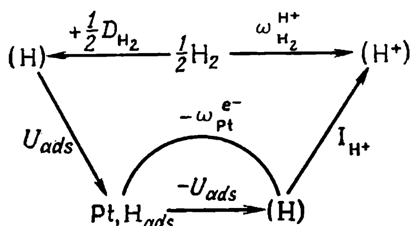
car l'équation (3.22) fait ressortir que

$$A_{r_1} - A_{r_2} = A_{ch_1} + zF\chi_{LV} - A_{ch_2} - zF\chi_{LV} = A_{ch_1} - A_{ch_2}.$$

Pour le système (9.67) on peut remplacer le travail d'extraction des ions hors du métal par leurs valeurs tirées de l'expression (9.65), pour obtenir, après une certaine transformation,

$$E^0 = \frac{S_1 - S_2 + \sum I_{+(1)} - \sum I_{+(2)}}{zF} + \frac{A_{ch_1} - A_{ch_2}}{zF}. \qquad (9.71)$$

Pour le système (9.68) déterminant le potentiel standard d'électrode M^{z+}/M par rapport à l'échelle d'hydrogène conventionnelle, on peut trouver la valeur de $\omega_1^{M^{z+}}$, égale en l'occurrence à $\omega_{H_2}^{H^+}$, à partir du cycle suivant :



où D_{H_2} = l'énergie de dissociation d'une molécule d'hydrogène
U_{ads} = l'énergie d'adsorption des atomes d'hydrogène par le platine
I_{H^+} = le potentiel d'ionisation des atomes d'hydrogène
$\omega_{Pt}^{e^-}$ = le travail d'extraction de l'électron hors du platine.

Le cycle fait ressortir que

$$\omega_{H_2}^{H^+} = \frac{1}{2} D_{H_2} + I_{H^+} - \omega_{Pt}^{e^-}. \qquad (9.72)$$

La substitution de cette valeur de $\omega_{H_2}^{H^+}$ à $\omega_1^{M_1^{z+}}$ dans l'équation (9.70) et le remplacement dans celle-ci des grandeurs A_{ch_1}, A_{ch_2} et $\omega_2^{M_2^{z+}}$ par $zA_{ch_{H^+}}$, $A_{ch_{M^{z+}}}$ et $\omega_M^{M^{z+}}$ respectivement donnent, compte tenu de la formule (9.65), l'équation

$$E_M^0 = \frac{\frac{z}{2} D_{H_2} - S_M + \sum zI_{H^+} - \sum I_{M^{z+}}}{zF} + \frac{zA_{ch_{H^+}} - A_{ch_{M^{z+}}}}{zF}. \qquad (9.73)$$

Les équations (9.71) et (9.73) doivent être considérées comme une expression mathématique des idées fondamentales de la théorie des forces électromotrices et des potentiels d'électrode, fondée sur l'hydratation (la solvatation). Les valeurs de la f.é.m. et du potentiel standard d'électrode sont ici représentées par la somme de deux termes. Le premier terme est conditionné par les propriétés des électrodes, le second, par les propriétés des ions déterminant le potentiel et par la nature du solvant.

Les équations (9.71) et (9.73) peuvent être mises en œuvre pour résoudre de nombreux problèmes importants liés aux systèmes électrochimiques équilibrés. C'est ainsi qu'en recourant à l'équation (9.71), on est en mesure d'expliquer la relation entre la f.é.m. d'un système électrochimique (9.67) et les propriétés du solvant. Dans ce cas, le premier terme des équations (9.71) et (9.73) reste invarié, si bien que la variation de la f.é.m. en fonction de la nature du solvant est déterminée par le second terme. Il s'ensuit que les équations (9.71) et (9.73) pourront être récrites comme suit:

$$E^0 = \text{const} + \frac{A_{\text{ch}_1} - A_{\text{ch}_2}}{zF}$$

et

$$E^0 = \text{const} + \frac{zA_{\text{ch}_{\text{H}^+}} - A_{\text{ch}_{\text{M}^{z+}}}}{zF}.$$

Toutes les équations théoriques pour le calcul de l'énergie d'hydratation comportent le terme de Born

$$\frac{z^2e^2N_A}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

aussi la f.é.m. doit-elle être fonction de la constante diélectrique du solvant, en variant d'un solvant à un autre suivant la valeur de D. En vertu de la formule de Born pour l'énergie d'hydratation, il faut s'attendre à une variation linéaire de E^0 en fonction de $1/D$. Cette supposition fut émise pour la première fois par Brodski (1927) qui déduisit également une équation appropriée pour la f.é.m. Des recherches expérimentales effectuées par Brodski, Izgarychev, Pleskov et Izmaïlov mirent en évidence que cette supposition ne se justifie qu'en première approximation. Il n'y a rien d'étonnant à cela, car le terme de Born ne couvre pas la totalité de l'énergie d'hydratation qui comprend aussi des forces d'interaction spécifiques. Le calcul de l'énergie d'hydratation pour des ions individuels est un problème complexe qui reste encore à résoudre. On a intérêt à utiliser l'équation (9.70) pour résoudre le problème inverse, c.-à-d. évaluer, d'après les valeurs expérimentales de la f.é.m., la variation, d'un solvant à l'autre, de l'énergie chimique d'hydratation.

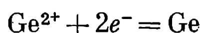
9.2.4. QUELQUES PARTICULARITÉS DE L'ÉQUILIBRE D'ÉLECTRODE DANS LE CAS DES SEMICONDUCTEURS

Si un semiconducteur est le siège d'un équilibre d'électrode quelconque (avec ou sans la participation des ions de l'électrode), la valeur du potentiel d'électrode sera déterminée par l'équation thermodynamique générale (7.14)

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \sum \nu_i \ln a_i. \qquad (9.74)$$

Les coefficients stœchiométriques ν_i sont ici posés positifs pour les corps de départ et négatifs pour les produits finals.

C'est ainsi que pour la réaction à l'électrode consistant dans une décharge-ionisation du germanium on a



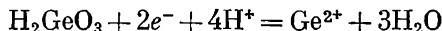
$$Ge^{2+} + 2e^- = Ge$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ge^{2+}}$$

ou, à température ambiante,

$$\varepsilon = 0{,}247 + 0{,}030 \lg a_{Ge^{2+}}.$$

Pour la réaction d'oxydoréduction on a



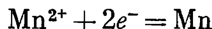
$$H_2GeO_3 + 2e^- + 4H^+ = Ge^{2+} + 3H_2O$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2GeO_3} \cdot a^4_{H^+}}{a_{Ge^{2+}}}.$$

ou, à température ambiante,

$$\varepsilon = -0{,}223 + 0{,}030 \lg \frac{a_{H_2GeO_3} \cdot a^4_{H^+}}{a_{Ge^{2+}}}.$$

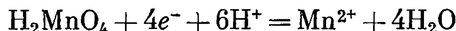
Ces équations sont analogues à celles qui sont valables pour les potentiels d'électrode dans le cas des électrodes métalliques. On peut notamment écrire pour l'électrode à manganèse de première espèce :



$$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Mn^{2+}}$$

et pour un système rédox manganate-manganèse divalent :



$$H_2MnO_4 + 4e^- + 6H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H_2MnO_4} \cdot a^6_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}}.$$

De cette manière, le potentiel d'électrode est décrit par une même équation thermodynamique générale dont la forme concrète dépend exclusivement de la stœchiométrie de la réaction à l'électrode, et cela

que l'électrode en question soit un métal ou un semiconducteur. En d'autres termes, il n'y a pas de différence entre les électrodes métalliques et celles en semiconducteurs au point de vue thermodynamique, constatation à laquelle on devait d'ailleurs s'attendre.

La différence entre ces deux types d'électrodes se manifeste en l'occurrence dans le fait que la réalisation de l'équilibre d'électrode s'avère beaucoup plus difficile dans le second cas. Le potentiel effectivement mesuré à une électrode en semiconducteur est, par nature, fixe et non un potentiel équilibré, c.-à-d. que c'est un potentiel qui varie peu dans le temps mais qui correspond non à un état d'équilibre mais à une compensation des charges traversant l'interface électrode-électrolyte dans les deux sens. Cette particularité des électrodes en semiconducteurs est tout d'abord due à la manière dont les électrons y sont distribués, à savoir par bandes, ce qui fait la différence d'avec les électrodes métalliques. L'échange qui intervient dans les semiconducteurs ne met en jeu qu'un nombre limité de porteurs de charges, phénomène responsable d'une diminution de plusieurs ordres du courant d'échange comparativement aux métaux (pour les mêmes réactions). Le peu d'intensité des courants d'échange signifie que l'équilibre dynamique est instable et risque d'être rompu par des agents aussi faibles que l'oxygène dissous et les diverses impuretés. L'ensemble de ces corps est susceptible de se réduire à l'électrode en semiconducteur et d'en provoquer une corrosion, ce qui aura pour conséquence un écart du potentiel à mesurer par rapport à sa valeur d'équilibre.

PARTIE IV

DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE À L'INTERFACE ÉLECTRODE-ÉLECTROLYTE

Dans les chapitres qui précèdent nous avons défini le sens physique du potentiel d'électrode, mis en relief son rapport avec les d.d.p. à l'interface, envisagé les conditions d'apparition d'une d.d.p. à l'interface électrode-électrolyte (partie intégrante principale du potentiel d'électrode) et étudié la relation entre l'importance du potentiel et la composition de la solution. Au cours de l'exposé du mécanisme d'apparition d'une d.d.p. à l'interface électrode-électrolyte nous avons fait remarquer que la cause principale en est un échange d'ions entre le métal formant électrode et la solution. Le processus qui se déroule d'abord (c.-à-d. au moment où s'établit un contact entre le métal et la solution) met en jeu des quantités non équivalentes, ce qui entraîne l'apparition de charges de signes opposés des deux côtés de l'interface et, par voie de conséquence, la formation d'une double couche électrique. Toutefois, nous n'avons pas envisagé dans les chapitres précédents la structure de cette double couche, pas plus que la répartition des charges de part et d'autre de l'interface. La structure de la double couche électrique n'a aucune importance de principe pour la valeur du potentiel d'électrode équilibré qui est déterminé par la variation d'énergie libre de la réaction électrochimique correspondante. Mais cette structure joue un rôle important dans la cinétique des phénomènes aux électrodes, y compris la cinétique de l'échange d'ions dans les conditions d'équilibre, dont elle détermine l'intensité (l'intensité du courant d'échange I^0). Pour cette raison, la théorie de la structure de la double couche électrique fait pour ainsi dire office d'élément de liaison entre l'équilibre à l'électrode et la cinétique de l'électrode.

Certains résultats obtenus au cours de l'étude de phénomènes électrocinétiques et électrocapillaires ont été d'une grande importance pour la mise au point des théories modernes de la structure de la double couche électrique.

CHAPITRE X

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES ET ÉLECTROCAPILLAIRES

10.1. Phénomènes électrocinétiques

Les phénomènes électrocinétiques reflètent le rapport existant entre le déplacement relatif de deux phases (le plus souvent d'une phase liquide et d'une phase solide) et les caractéristiques électriques de leur interface. Les phénomènes électrocinétiques interviennent dans les cas où l'une des phases est dispersée au sein de l'autre, c.-à-d. lorsque le système peut être désigné comme un *système micro-hétérogène*. On distingue quatre groupes de phénomènes électrocinétiques: l'*électro-osmose*, l'*électrophorèse*, le *potentiel d'écoulement* et le *potentiel de sédimentation* (*Tableau 38*).

L'honneur de la découverte des phénomènes électrocinétiques revient à Reiss qui décrivit (1809) dans les comptes rendus de la

Tableau 38

Classification des phénomènes électrocinétiques

Phénomène	Essence du phénomène et ses particularités	Cause du phénomène
Electro-osmose	Déplacement d'un liquide par rapport à un solide (un capillaire, un système de capillaires ou un corps poreux)	Tension électrique appliquée de l'extérieur
Electrophorèse	Migration de particules d'un solide, dispersées au sein d'un liquide	Tension électrique appliquée de l'extérieur
Potentiel d'écoulement	Apparition d'une d.d.p. entre les points situés à différents endroits suivant le sens d'écoulement du liquide	Déplacement d'un liquide par rapport à un solide (un capillaire, un système de capillaires ou un corps poreux)
Potentiel de sédimentation (potentiel de précipitation)	Apparition d'une d.d.p. entre les points situés à différentes hauteurs suivant la colonne d'un liquide au sein duquel sont suspendues des particules solides dispersées	Sédimentation de particules solides suspendues au sein du liquide (déplacement de particules solides par rapport à la phase liquide)

Société des Naturalistes de Moscou les premières expérience consacrées à l'électro-osmose et l'électrophorèse. Les deux autres effets (qui sont des phénomènes inverses de l'électro-osmose et de l'électrophorèse) furent découverts par Quincke (1859) et Dorn * (1878) respectivement.

Les phénomènes électrocinétiques, surtout l'électro-osmose et l'électrophorèse, sont mis à profit pour la déshydratation et l'épuration de diverses matières, pour l'application sur des matières non conductrices de revêtements en caoutchouc, de déchets de cuir, etc., ainsi que pour l'imprégnation de tissus par des substances ignifuges, pour la détermination de la composition et la séparation d'enzymes, de protides, de virus et d'autres systèmes complexes, etc.

L'existence même des phénomènes électrocinétiques témoigne qu'à l'interface solide-liquide il y a une double couche électrique, le solide ayant comme le liquide une charge déterminée. La migration des particules solides suspendues au sein du liquide, observée en cas d'application d'un champ électrique (phénomène d'électrophorèse), ne peut s'effectuer que si les particules solides réparties dans le liquide ont une charge. De même, le déplacement électroosmotique du liquide serait impossible si ce dernier ne possédait pas une charge influençable par le champ électrique. La différence de potentiel entre des points situés à des hauteurs différentes suivant la longueur du tube dans lequel il y a sédimentation des particules solides suspendues au sein du liquide ne saurait apparaître si les particules solides descendantes ne portaient pas une charge électrique. Enfin, on ne pourra expliquer l'apparition d'un potentiel d'écoulement sans supposer que le liquide possède une certaine charge.

L'étude de la relation entre le sens et la vitesse d'électrophorèse ou d'électro-osmose, d'une part, et le sens et l'intensité du champ électrique appliqué, d'autre part, permet d'obtenir des données sur le signe et la valeur de la charge des particules solides par rapport au liquide et sur la d.d.p. qui lui correspond.

La théorie approchée des phénomènes électrocinétiques permet de déduire les équations suivantes pour la vitesse d'électro-osmose U:

$$U = \frac{D}{4\pi\gamma} \frac{\Delta\psi}{\Delta x} \zeta \tag{10.1}$$

et pour le potentiel d'écoulement (ou de sédimentation) E:

$$F = \frac{DP}{4\pi\gamma\varkappa_0} \zeta \tag{10.2}$$

ou

$$E = \frac{DP}{4\pi\gamma} \Omega \frac{\Delta\psi}{\Delta x} \zeta,$$

* Le phénomène de potentiel de sédimentation est appelé ordinairement *effet Dorn*. (*N.d.R.*)

où D = la constante diélectrique de la phase liquide
$\Delta\psi/\Delta x$ = l'intensité du champ électrique dans le sens parallèle à l'interface solide-liquide
γ = la viscosité de la phase liquide
$\varkappa_0$ = la conductivité de la phase liquide
P = la pression provoquant le déplacement relatif suivant leur interface
Ω = la section transversale de la particule en suspension (ou du pore).

En cas d'électrophorèse on a

$$P = gM\left(1 - \frac{d_L}{d_S}\right), \tag{10.3}$$

où g = l'accélération de la pesanteur
M = la masse des particules en suspension passant par un centimètre carré de section du système microhétérogène
d_L et d_S = la densité du liquide et celle des particules solides en suspension, respectivement.

La grandeur ζ entrant dans les équations (10.1) et (10.2) s'appelle *potentiel zêta* ou *potentiel électrocinétique*; on peut le trouver à l'aide des équations (10.1) et (10.2) si l'on mesure U ou E. Il est toutefois nécessaire de ne pas perdre de vue que les équations (10.1) et (10.2) ne permettent de déterminer, à cause de leur caractère approché, que des valeurs appoximatives du potentiel zêta. Les mesures directes fournissent alors non ζ mais $\frac{D}{\gamma}\zeta$, de sorte que la valeur calculée du potentiel zêta dépend du choix des valeurs numériques de D et de γ. On substitue dans les équations (10.1) ou (10.2) les valeurs de la constante diélectrique D et de la viscosité γ de la phase liquide, qui sont loin de coïncider toujours avec les valeurs de D et de γ dans le voisinage immédiat de l'interface. Les valeurs des potentiels ζ calculées d'après ces équations risquent donc d'être nettement différentes des valeurs vraies. En outre, l'intensité du champ et la conductivité électrique du liquide, c.-à-d. les caractéristiques que l'on devrait utiliser pour le calcul du potentiel ζ d'après les équations (10.1) et (10.2), ne sont pas, dans le cas général, les mêmes au voisinage de l'interface et dans la profondeur de la phase liquide. Cette différence tient au fait qu'à proximité de l'interface la composition ionique est normalement différente de la composition ionique moyenne de l'ensemble de la phase liquide. Ce phénomène est responsable de l'apparition de la *conductibilité superficielle* $\varkappa'$. Bikerman a montré que l'apparition de la conductibilité superficielle a pour conséquence le fait que l'intensité du champ au voisinage de l'interface $\left(\frac{\Delta\psi}{\Delta x}\right)_{LS}$ est généralement inférieure à l'intensité macroscopique moyenne du

champ. En plus,

$$\left(\frac{\Delta\psi}{\Delta x}\right)_{LS}=\frac{\frac{\Delta\psi}{\Delta x}}{1+\frac{\varkappa' l}{\varkappa_0\Omega}} \tag{10.4}$$

si l est le périmètre du pore et de la particule.

On considérait que le potentiel ζ en chimie colloïdale est la même chose que le potentiel d'électrode (ou le potentiel ε) en électrochimie, plus précisément, la fraction de ce dernier qui correspond à la différence de potentiel à l'interface électrode-électrolyte. On avait de bonnes raisons pour le faire, raisons qui découlaient de la nature même des phénomènes électrocinétiques. En effet, si l'interface liquide-solide est en même temps le plan de glissement lors du déplacement relatif des phases, le potentiel ζ devra être égal au potentiel ε ou, plus précisément, à la différence de potentiel g_{LM}. Si cette supposition se justifiait et s'accordait avec l'expérience, on verrait apparaître la possibilité d'une mesure expérimentale de la d.d.p. électrode-électrolyte et partant la possibilité de déterminer le potentiel absolu de l'électrode. Il s'avère impossible de vérifier la justesse de cette supposition par une comparaison directe des valeurs du potentiel ζ et du potentiel g_{LM} trouvées indépendamment, car le potentiel Galvani g_{LM} ne peut être déterminé par voie expérimentale. Il est toutefois possible d'effectuer une vérification indirecte en confrontant les relations entre le potentiel ζ et le potentiel ε, d'une part, et la composition de la solution, d'autre part.

Etant donné que g_{LM} est la seule partie intégrante du potentiel ε qui dépende de la concentration en électrolyte, on en déduit que, si l'égalité $\zeta = g_{LM}$ est respectée, la variation du potentiel ε et celle du potentiel ζ avec la concentration doivent être équivalentes et obéir à une même loi. Une pareille confrontation peut être effectuée de la manière suivante. On divise finement un solide insoluble quelconque et on mesure la vitesse d'électrophorèse des particules ainsi obtenues dans une solution à concentration variable de l'électrolyte, après quoi on détermine la valeur du potentiel dzéta en tant que fonction de la concentration. Ensuite, le solide choisi est utilisé comme électrode dans les mêmes solutions, et son potentiel ε est mesuré dans l'échelle d'hydrogène. Les résultats de ces expériences ont montré qu'il ne fallait pas identifier les potentiels ζ et ε. Ainsi, Freundlich a choisi, pour ses expériences (1925), un verre en l'utilisant d'abord comme électrode de verre pour calculer le potentiel ε, puis il s'en est servi sous forme de fins capillaires pour réaliser une électroosmose et pour calculer le potentiel ζ. Les relations qu'il a trouvées entre les potentiels ε et ζ, d'une part, et les concentrations du chlorure de potassium et du nitrate de thorium, d'autre part, sont résumées dans la figure 33 dont il ressort que les potentiels ε et ζ varient

avec la concentration selon des lois différentes. Il se trouve d'ailleurs que le potentiel ζ ne varie pas d'une façon monotone avec la concentration et passe, à la différence du potentiel ε, par un minimum ou un maximum. La valeur absolue du potentiel ζ est normalement inférieure à celle du potentiel ε et tend vers zéro avec l'élévation de concentration. Tandis que le signe du potentiel ε reste invarié pour un large intervalle de concentrations, celui du potentiel ζ est susceptible de s'inverser, ce changement de signe intervenant à une concentration d'autant plus basse que la valence des ions est plus grande et

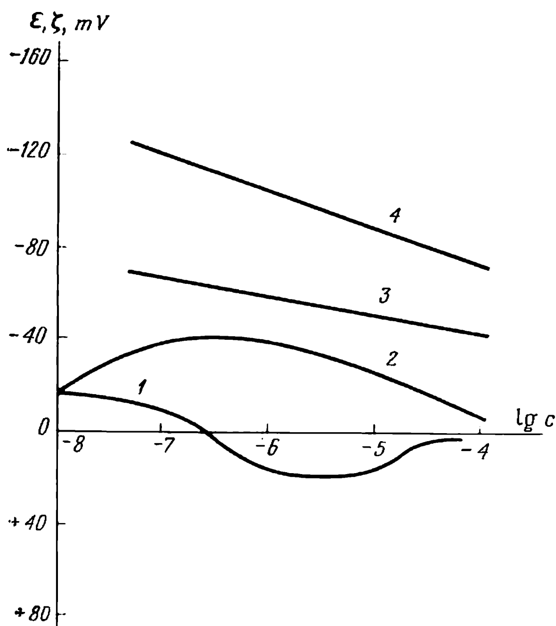


Fig. 33. Variation du potentiel ζ (*1*, *2*) et du potentiel ε (*3*, *4*) en fonction de la concentration du nitrate de thorium (*1*, *4*) et du chlorure de potassium (*2*, *3*)

que leur aptitude à l'adsorption sélective est plus forte. Le changement de signe du potentiel ζ (ou ce qu'on appelle *rechargement de la surface*) a pour conséquence le fait que pour une même interface le signe du potentiel ζ peut être tantôt le même, tantôt contraire à celui du potentiel ε. Le potentiel ζ est donc différent par nature du potentiel ε. En partant des propriétés du potentiel ζ, on peut conclure qu'il constitue une certaine partie de cette fraction de la différence de potentiel totale qui est entièrement localisée dans la phase liquide. C'est justement parce que le potentiel ζ, à la différence du potentiel ε, se localise dans une même phase qu'il s'avère possible d'effectuer une détermination expérimentale directe de sa valeur absolue. La

chute de potentiel correspondant au potentiel ζ doit être localisée à la frontière entre la couche de liquide jouxtant directement la surface du solide (et liée à celui-ci lors du déplacement relatif des phases liquide et solide) et les couches plus profondes de la phase liquide, éloignées de l'interface.

Vu ce qui vient d'être dit, pour des compositions données de la solution et de la phase solide, la valeur du potentiel ζ doit être fonction du relief de l'interface. La surface d'un solide n'est jamais parfaitement lisse; elle est parsemée de saillies et d'enfoncements. Leur hauteur ou leur profondeur varie dans de larges limites suivant le caractère de la surface du solide; elle est minimale (100 Å) s'il s'agit d'une surface soigneusement rectifiée et atteint 10 000 à 20 000 Å en cas de surfaces non usinées. Les enfoncements abritent les régions de stagnation où le mouvement laminaire du liquide est empêché, si bien qu'une partie de ses charges (d'autant plus importante que l'enfoncement est plus profond) se trouvent immobilisées, ce qui a pour effet la réduction correspondante du potentiel ζ.

L'existence, entre un solide et une solution, d'un potentiel ζ, en dehors d'une différence de potentiel totale, doit être prise en considération lorsqu'on élabore une théorie expliquant la structure de la double couche électrique. Cette théorie doit expliquer, non seulement les causes de l'apparition d'un potentiel électrocinétique, mais aussi le caractère de la variation de celui-ci avec la composition de la solution et, en particulier, le phénomène de rechargement de la surface.

10.2. Phénomènes électrocapillaires

10.2.1. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES

A la surface de contact de deux phases on peut distinguer ce qu'on appelle *phase limite*. Elle possède un excédent d'énergie libre par rapport à chacune des phases sous-jacentes. L'énergie excédentaire rapportée à l'unité d'interface, autrement dit l'énergie superficielle libre spécifique, s'appelle *tension superficielle* et se mesure en $erg \cdot cm^{-2}$ ou $dyn \cdot cm^{-1}$. On la considère souvent comme une grandeur caractérisant l'excès de forces d'attraction mutuelle sur celles de répulsion. Son importance dépend de la différence de potentiel interfaciale. Les phénomènes électrocapillaires traduisent la relation entre la tension superficielle et la différence de potentiel à l'interface. Cette relation est graphiquement exprimable sous forme de *courbes électrocapillaires.* Les phénomènes électrocapillaires furent étudiés pour la première fois à l'interface mercure-solutions aqueuses d'électrolytes par Lippmann (1875) qui utilisa à cette fin un *électromètre capillaire* conçu par lui-même. Ses recherches furent poursuivies par Gouy (1910) et Froumkine (1919) ainsi que par Butler, Kruger, Grahame, Parsons et d'autres.

Afin de construire des courbes électrocapillaires à l'aide d'un électromètre capillaire, on applique un certain potentiel à la micro-électrode à mercure contenue dans le capillaire et on mesure la hauteur de la colonne de mercure retenue dans le tube de verre au-dessus du ménisque de mercure dans le capillaire. Le potentiel à l'interface solution-mercure dans le capillaire est engendré par application d'une f.é.m. déterminée (créée, par exemple, par un dispositif potentiométrique) à un système électrochimique constitué d'une électrode capillaire à mercure et d'une électrode de référence correspondante (ayant un potentiel de valeur connue). L'électrode de référence, en tant qu'électrode impolarisable, conserve alors le même potentiel, tandis que l'électrode capillaire à mercure parfaitement polarisable, prend une valeur du potentiel, correspondant à la f.é.m. extérieure appliquée *. Comme il ressort de la théorie de la capillarité, la hauteur de la colonne de mercure au-dessus du ménisque de mercure dans le capillaire est la mesure d'énergie superficielle à l'interface mercure-solution. La relation entre ces deux grandeurs peut s'écrire sous la forme d'une équation

$$2\pi r\sigma = \pi h r^2 g d, \qquad (10.5)$$

d'où l'on déduit

$$\sigma = \frac{h}{2} r g d, \qquad (10.6)$$

où r = le rayon du capillaire
g = l'accélération de la pesanteur
d = la densité du mercure.

En mesurant la hauteur h pour différentes valeurs du potentiel et calculant d'après l'équation (10.6) les valeurs de σ qui lui correspondent, on peut construire une courbe électrocapillaire. Pour certaines

* L'électrode impolarisable correspond à une électrode pour laquelle l'échange d'ions déterminant le potentiel entre le métal et la solution s'effectue sans encombre, ce qui est le cas des courants d'échange de forte intensité. Le potentiel d'une telle électrode ne varie pratiquement pas sous l'influence d'un courant extérieur tant que l'intensité de ce dernier est faible par rapport au courant d'échange. On considère comme parfaitement polarisable une électrode dont l'échange d'ions est totalement ou quasi totalement inhibé et dont le courant d'échange est voisin de zéro. Même un courant extérieur minime fera varier le potentiel d'une telle électrode. Une électrode à mercure, dans les conditions requises pour la construction de courbes électrocapillaires, se comporte de la même manière qu'une électrode parfaitement polarisable, bien que le courant d'échange entre le mercure métallique et la solution de son sel soit très élevé à l'état d'équilibre. Ce phénomène a pour cause deux facteurs : premièrement, le domaine des potentiels pour lequel sont construites les courbes électrocapillaires est décalé du côté négatif par rapport au potentiel d'équilibre de l'électrode au mercure, et c'est pourquoi le passage des ions mercure à partir du métal dans la solution est improbable à l'anode ; deuxièmement, les courbes électrocapillaires sont tracées pour les solutions pratiquement exemptes d'ions mercure. Dans ces conditions, le passage des ions mercure à partir de la solution sur le métal est également impossible à la cathode.

solutions diluées (celles, par exemple, de H_2SO_4, KOH, KNO_3, Na_2SO_4, etc.), l'allure de la courbe électrocapillaire ne dépend presque pas de la nature de l'électrolyte, la courbe étant voisine d'une parabole. Le maximum sur la courbe est d'ailleurs observé à peu près pour une même valeur du potentiel, située entre —0,19 et —0,21 V dans l'échelle d'hydrogène. La tension superficielle au point du maximum varie peu elle aussi par suite du passage d'une des solutions indiquées à une autre et se chiffre à 420 à 430 $erg \cdot cm^{-2}$. Ainsi, on a, selon Gouy, $\sigma = 426{,}7\ dyn \cdot cm^{-1}$ à 18 °C dans Na_2SO_4 0,01 N et dans de l'eau pure. D'autre part, les courbes électrocapillaires obtenues pour les solutions d'autres électrolytes ainsi qu'en présence de la

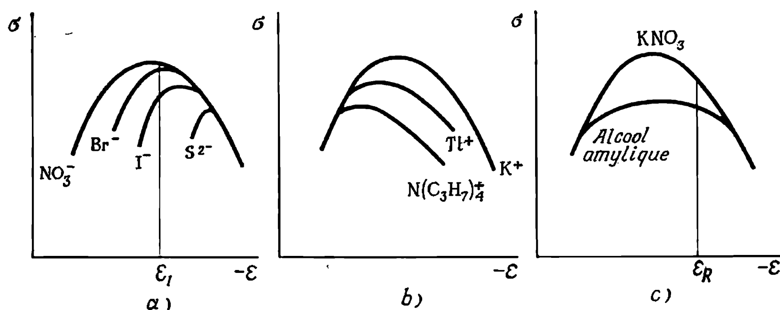


Fig. 34. Courbes électrocapillaires tracées pour les solutions contenant des entités tensio-actives:
a — anions; *b* — cations; *c* — substances moléculaires; ε_R — potentiel de réduction du corps organique

plupart des corps organiques non ionisés présentent une allure nettement différente d'une parabole. Elles sont moins symétriques et leurs maximums sont situés à d'autres valeurs de ε et de σ.

La figure 34 représente, outre les courbes électrocapillaires pour les électrolytes du type de KNO_3, celles correspondant aux cas où la solution contient les ions Br^-, I^-, S^{2-}, Tl^+, $N(C_3H_7)_4^+$ ou les molécules d'alcool amylique. La présence d'ions brome, iode ou soufre déplace le point culminant de la courbe électrocapillaire dans le sens des valeurs plus négatives des potentiels et réduit la tension superficielle (surtout dans le domaine des potentiels situés à gauche du maximum). Pour des potentiels suffisamment négatifs, l'effet de ces anions disparaît et les courbes électrocapillaires se confondent. La présence d'ions thallium ou tétrabutylammonium déplace le maximum des courbes électrocapillaires dans le sens des valeurs plus positives et réduit la tension superficielle, surtout dans le cas des potentiels plus négatifs que celui du maximum électrocapillaire. Dès que les potentiels suffisamment positifs sont atteints, l'effet produit par ces cations disparaît. La présence d'alcool amylique modi-

fie l'allure de la courbe électrocapillaire principalement dans le domaine des potentiels voisins de celui du maximum électrocapillaire. Lorsqu'on s'éloigne dans les deux sens à partir du potentiel du maximum électrocapillaire, l'effet produit par l'addition d'alcool amylique s'atténue, et la courbe obtenue avec l'addition d'alcool coïncide avec celle correspondant à la solution pure. Les composés

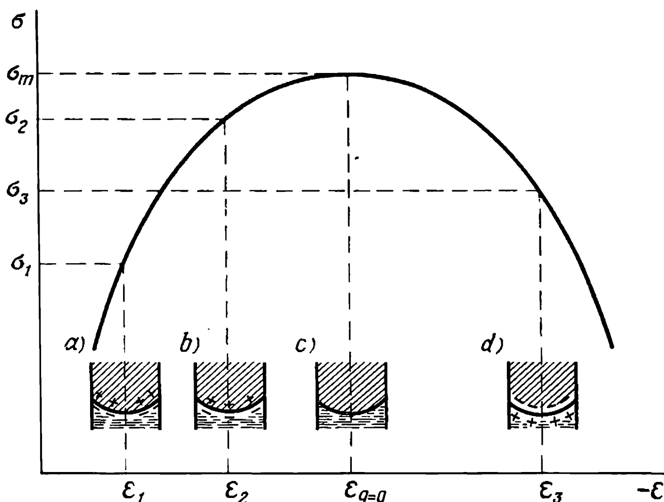


Fig. 35. Variation de charge de la surface de mercure quand on passe de la branche ascendante d'une courbe électrocapillaire à sa branche descendante

ioniques ou moléculaires exerçant une pareille action s'appellent *ions* ou *composés à adsorption spécifique* ou bien *ions* ou *molécules tensio-actifs* *.

Les propriétés électrocapillaires de l'interface mercure-solution d'électrolyte peuvent être expliquées si l'on admet qu'en l'absence d'une f.é.m. extérieure le mercure, à un potentiel ε_1, se trouve chargé positivement par rapport à la solution (fig. 35, *a*). La charge positive excédentaire du mercure tient, selon l'hypothèse la plus probable, aux ions mercure présents au voisinage de sa surface (du côté du métal). Le système dans son ensemble, de même que la phase limite qui en fait partie, doivent obéir à la loi d'électroneutralité. Dès lors, du côté de la solution près de l'interface, il y aura un excédent d'ions négatifs qui compensera la présence d'ions mercure positifs sur le métal.

* Les données obtenues au cours des dernières années montrent qu'à l'interface mercure-solution aqueuse d'électrolyte tous les anions, à l'exception de l'ion fluor F^-, sont tensio-actifs. Toutefois, la tensio-activité des anions NO_3^-, SO_4^{2-} et de certains autres est très faible et dans la plupart des cas il est permis de la négliger.

La présence d'ions mercure du même signe (positifs) sur la surface du métal aboutit inéluctablement à l'apparition de forces de répulsion et la tension superficielle à l'interface mercure-solution ne peut être élevée; dans la figure 35 elle correspond à une certaine grandeur σ_1.

L'application d'une f.é.m. extérieure déplacera le potentiel du mercure, du fait d'une polarisation cathodique de celui-ci, dans le sens des valeurs plus négatives, par exemple jusqu'à une valeur ε_2 (fig. 35, *b*). Les ions mercure seront alors neutralisés en partie par les électrons et la charge du mercure, tout en restant positive, s'abaissera d'une façon correspondante. Ceci réduira les forces de répulsion entre les ions mercure superficiels et par conséquent augmentera la tension superficielle, par exemple jusqu'à une valeur σ_2. En même temps, on verra diminuer le nombre d'ions négatifs attirés à la surface du mercure à partir de la solution. A une valeur déterminée du potentiel $\varepsilon = \varepsilon_{q=0}$, les charges positives de tous les ions mercure seront compensées par les électrons et la charge de la surface de mercure deviendra nulle ; simultanément (si la solution ne contient pas de particules tensio-actives), la charge de la solution deviendra nulle elle aussi (fig. 35, *c*). Les forces de répulsion dues à la présence de particules chargées d'un même signe à la surface de mercure disparaîtront avec la neutralisation de ces dernières et la tension superficielle atteindra sa valeur maximale σ_m. Tout nouveau déplacement du potentiel du mercure dans le sens négatif jusqu'à une valeur ε_3 fera apparaître à sa surface un excès d'électrons qui attireront, à partir de la solution, les ions positifs. On verra réapparaître des forces de répulsion entre des particules chargées de même signe, cette fois négatives, et la tension superficielle tombera jusqu'à une certaine valeur σ_3. Au fur et à mesure de l'augmentation de la valeur négative du potentiel, la charge négative excédentaire du mercure ira croissant, alors que la tension superficielle accusera un déclin. La branche ascendante de la courbe électrocapillaire se rapporte donc à la surface de mercure chargée positivement, et la branche descendante, à celle chargée négativement.

Si l'on part de la supposition que l'adsorption d'ions par le mercure est exclusivement déterminée par les forces électrostatiques, tous les anions devront modifier seulement l'allure de la branche ascendante de la courbe électrocapillaire, à laquelle correspond la charge positive de la surface de mercure. Par contre, l'influence des cations doit être localisée uniquement sur la branche descendante, lorsque ceux-ci sont attirés électrostatiquement à la surface négativement chargée de mercure. Or, en réalité, comme l'a déjà montré Gouy, de nombreux anions modifient l'allure de la courbe électrocapillaire à droite du maximum, alors que certains cations influent, non seulement sur la branche descendante, mais aussi sur la branche ascendante de la courbe. Ce comportement des ions ne saurait être attribué uniquement à l'action des forces coulombiennes. Il est

lié à des forces d'interaction différentes des simples forces électrostatiques. Les forces de ce genre, spécifiques pour une espèce donnée de particules, peuvent être, par exemple, les forces de Van der Waals ou les forces chimiques (celles de valence). Grâce à ces forces, les ions sont à même de se retenir sur une surface de mercure portant une charge de même signe et d'influencer les propriétés électrocapillaires de l'interface métal-solution. On ne saurait non plus expliquer, en s'inspirant des seuls concepts électrostatiques, l'influence qu'exercent les corps organiques non ionisés sur l'allure des courbes électrocapillaires. La cause en réside dans le fait que la plupart des corps organiques possèdent une constante diélectrique D inférieure à celle de l'eau, aussi devraient-ils être expulsés par l'eau à partir de la double couche électrique même s'il s'agissait de faibles charges, tout comme un diélectrique à D plus faible est déplacé à partir d'un condensateur chargé par un diélectrique à D plus grande. Dans ce cas, l'effet produit par les corps organiques ne devrait se manifester que dans un domaine très restreint des potentiels dans le voisinage immédiat du maximum de la courbe électrocapillaire. En réalité, une modification de l'allure de la courbe électrocapillaire sous l'action de corps organiques est observée même avec des potentiels éloignés de 0,5 à 0,8 V des deux côtés du potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire, d'où l'on déduit que certaines forces spécifiques doivent s'exercer en l'occurrence. Le terme de « particules à adsorption spécifique », introduit plus haut, traduit donc le fait que le comportement de pareilles particules à l'interface mercure-solution ne peut être attribué qu'à des forces d'origine électrostatique.

10.2.2. PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THÉORIE DES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES

L'équation

$$-\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = q_{\mathrm{Hg}}, \qquad (10.7)$$

qui décrit exactement l'allure des courbes électrocapillaires et établit une relation entre la tension superficielle, le potentiel et la charge à l'interface mercure-solution, a été déduite par Lippmann.

Cette équation dite *première équation de Lippmann* définit la pente à tout point de la courbe électrocapillaire, pente prise avec le signe contraire, comme une grandeur égale à la charge spécifique q_{Hg} de la surface du mercure pour une valeur donnée du potentiel ε *.

* En vertu de la loi d'électroneutralité, la charge d'une surface de métal doit être égale à celle de la solution au voisinage de l'interface, la première charge étant prise avec le signe contraire, soit $q_M = -q_L$. Par conséquent, l'équation (10.7) permet également de déterminer la valeur de la charge qu'a la partie de la double couche électrique qui se trouve dans la solution.

Conformément au tableau qualitatif des phénomènes électrocapillaires, il ressort de l'équation (10.7) que pour la branche ascendante de la courbe $q_{Hg} > 0$ ($d\varepsilon$ est toujours < 0, sur la branche ascendante $d\sigma > 0$, d'où $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} < 0$ ou $-\frac{d\sigma}{d\varepsilon} > 0$), au maximum $q_{Hg} = 0$ (car $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = 0$) et sur la branche descendante $q_{Hg} < 0$ ($-\frac{d\sigma}{d\varepsilon} < 0$). La première équation de Lippmann permet de calculer, à partir de courbes électrocapillaires expérimentales, la valeur de la charge pour toute valeur du potentiel et de construire les courbes charge de la surface de mercure-potentiel. Etant donné que la charge de la surface de mercure se prête à une mesure directe, il s'avère possible de vérifier la validité de la formule de Lippmann. A cette fin, il faut confronter la valeur calculée et la valeur expérimentale de la charge. Une telle vérification a été effectuée par Froumkine. Les résultats obtenus ont montré que l'équation de Lippmann pouvait être appliquée quantitativement aux courbes électrocapillaires.

Etant donné que l'équation (10.7) traduit la valeur de la charge, quelle que soit l'origine de celle-ci, elle peut s'appliquer aux courbes électrocapillaires obtenues pour toutes les solutions, y compris les solutions contenant des corps tensio-actifs (surfactifs). Pour un même potentiel, par exemple le potentiel ε_1 (dans la figure 34, *a* c'est la droite verticale qui lui correspond), la valeur et le signe de la charge peuvent varier suivant la nature des particules présentes dans la solution. Dans une solution de KNO_3 elle est négative, dans une solution de KBr elle est nulle, et dans des solutions de KI et de K_2S, positive. De cette manière, l'analyse des courbes éléctrocapillaires aussi bien que les données obtenues au cours de l'étude des phénomènes électrocinétiques montrent que le rechargement d'une surface de métal en présence de tensio-actifs est possible, la valeur totale de la d.d.p. entre le métal et la solution restant invariée.

Pour autant que l'on sache, la dérivée de la charge par rapport au potentiel donne la *capacité différentielle* C_d, c.-à-d. une grandeur caractérisant la variation de charge avec le potentiel

$$\frac{dq}{d\varepsilon} = C_d. \tag{10.8}$$

La valeur de la capacité différentielle peut également être trouvée à l'aide de courbes électrocapillaires. En effet, les équations (10.7) et (10.8) font ressortir que

$$-\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2} = \frac{dq}{d\varepsilon} = C_d. \tag{10.9}$$

L'expression (10.9) est connue sous le nom de *deuxième équation de Lippmann.*

L'équation (10.8) peut être mise sous la forme suivante :

$$dq = C_d d\varepsilon. \qquad (10.10)$$

Etant donné que pour le maximum de la courbe électrocapillaire (m.c.é) $q = 0$ et $\varepsilon = \varepsilon_{\text{m.c.é}}$, l'intégration de (10.10)

$$\int_0^q dq = \int_{\varepsilon_{\text{m.c.é}}}^{\varepsilon} C_d \, d\varepsilon \qquad (10.11)$$

fournit

$$q = C(\varepsilon - \varepsilon_{q=0}) \qquad (10.12)$$

ou

$$C = \frac{q}{\varepsilon - \varepsilon_{q=0}}, \qquad (10.13)$$

C = la capacité intégrale pour un potentiel ε.
La relation entre C_d et C est traduite par l'équation

$$C_d = C + (\varepsilon - \varepsilon_{q=0}) \frac{dC_d}{d\varepsilon},$$

que l'on peut obtenir en mettant q tiré de (10.12) dans (10.8). Dans le cas général, la capacité différentielle et la capacité intégrale ne sont pas équivalentes; elles coïncident soit pour $\varepsilon = \varepsilon_{q=0}$, soit en l'absence de la dépendance de C_d vis-à-vis de ε, c.-à-d. pour $\frac{dC_d}{d\varepsilon} = 0$.

La figure 36 montre une courbe électrocapillaire et des courbes qui lui correspondent : charge du métal-potentiel et capacité différentielle-potentiel, calculées d'après les équations (10.7) et (10.9). Les courbes de la figure 36 sont propres aux solutions d'électrolytes dépourvues d'activité superficielle. Dans ce cas, pour le domaine des potentiels correspondant à la branche ascendante de la courbe, la capacité varie relativement peu après la première chute brusque et oscille dans les limites de 20 à 40 $\mu F/cm^2$. Au fur et à mesure qu'approche le maximum électrocapillaire, la capacité va décroissant, passe par un minimum (d'autant plus prononcé que la concentration de l'électrolyte est plus basse), puis, après un trajet ascendant à pente douce, elle se maintient à peu près invariable (aux environs de 20 $\mu F/cm^2$) pour une vaste étendue de potentiels correspondant à la branche descendante de la courbe électrocapillaire. L'introduction de corps tensio-actifs a un effet, non seulement sur l'allure de la courbe électrocapillaire, mais aussi sur celle traduisant la variation de charge et de capacité avec le potentiel. Ainsi, en présence de corps organiques, la courbe capacité différentielle-potentiel est caractérisée par un minimum peu prononcé, situé à des valeurs plus basses de la capacité par rapport à celles que l'on observe en cas de solutions d'élec-

trolytes dépourvues d'activité superficielle. Lorsqu'on a un potentiel pour lequel se confondent les courbes électrocapillaires obtenues avec et sans le corps organique (il est appellé *potentiel de désorption*),

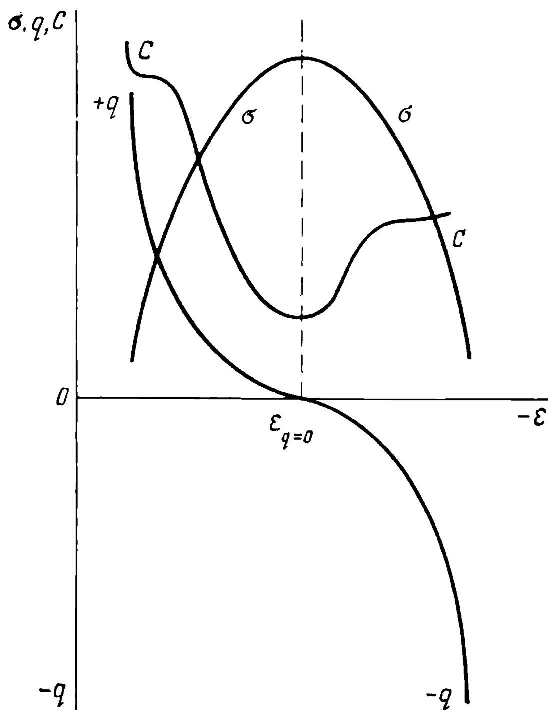


Fig. 36. Variations avec le potentiel ε de la tension superficielle σ, de la charge q de la surface métallique et de la capacité C de la double couche à l'interface mercure-solution d'un électrolyte tensio-inactif

on voit apparaître sur les courbes capacité-potentiel un pic nettement prononcé.

La tension superficielle est fonction de la composition de la solution. Cette dépendance fonctionnelle fut exprimée mathématiquement par Gibbs qui partait des phénomènes thermodynamiques ayant pour siège la phase limite qui prend naissance à l'interface.

L'énergie interne de la phase limite peut s'écrire

$$U = TS - PV - \sum W_i,$$

où S = l'entropie de la phase limite
V = son volume
$\sum W_i$ = la somme des travaux autres que le travail mécanique avec changement de volume.

En l'occurrence, les travaux les plus considérables sont le travail chimique

$$W_{\mathrm{ch}} = \sum n_i \mu_i$$

et le travail à la surface

$$W_{\mathrm{s}} = \Omega\sigma.$$

Par conséquent,

$$U = TS - PV - \sum n_i \mu_i - \Omega\sigma \tag{10.14}$$

ou, sous forme différentielle,

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP - \sum \mu_i dn_i - \sum n_i d\mu_i - \\ - \sigma d\Omega - \Omega d\sigma.$$

Toutefois, comme nous l'avons déjà signalé, l'énergie interne est une grandeur extensive et ne doit être fonction que des facteurs extensifs, soit

$$dU = TdS - PdV - \sum \mu_i dn_i - \sigma d\Omega$$

ce qui n'est possible que si

$$SdT - VdP - \sum n_i d\mu_i - \Omega\, d\sigma = 0.$$

Pour T et P constantes, on a

$$- \sum n_i d\mu_i - \Omega d\sigma = 0$$

ou

$$d\sigma = - \sum \frac{n_i}{\Omega}\, d\mu_i = - \sum \Gamma_i\, d\mu_i, \tag{10.15}$$

où Γ_i est la concentration superficielle du constituant i. L'équation (10.15) est la *formule de l'adsorption de Gibbs.*

La sommation dans l'équation (10.15) doit s'effectuer sur tous les constituants (ioniques et moléculaires) entrant dans la composition de la phase limite des deux côtés de l'interface *. En raison d'un certain nombre de restrictions imposées au système (loi d'électroneutralité, équilibre entre les molécules dissociées et les molécules primitives, etc.), le nombre réel de variables sera inférieur au nombre total de constituants. Grahame (1942) et Parsons (1953) ont mis au point, d'une façon détaillée, les conditions de l'application de l'équation (10.15) aux phénomènes électrocapillaires.

Les équations de Lippmann peuvent être déduites à partir de la formule de l'adsorption de Gibbs et à partir de la formule de Nernst pour le potentiel d'électrode, à condition d'admettre quelques hypothèses. Si l'on suppose que la charge du mercure est déter-

---

* Lorsqu'il s'agit des particules chargées, il faut utiliser, au lieu du potentiel chimique μ, le potentiel électrochimique $\mu_{\text{él.ch}}$.

minée par la concentration superficielle des ions mercure Γ_{Hg^+} * et que l'on isole de la somme figurant dans le second membre de l'équation (10.15) le terme correspondant à ces ions, on aura

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg^+}\, d\mu_{Hg^+} - \sum \Gamma_i\, d\mu_i. \qquad (10.16)$$

Compte tenu de ce que

$$\Gamma_{Hg^+} F = q,$$

on peut écrire, au lieu de (10.16),

$$d\sigma = -\frac{q}{F}\, d\mu_{Hg^+} - \sum \Gamma_i\, d\mu_i. \qquad (10.17)$$

Etant donné que

$$\mu_{Hg^+} = \mu^0_{Hg^+} + RT \ln a_{Hg^+}$$

et que le potentiel de l'électrode à mercure s'écrit

$$\varepsilon_{Hg^+/Hg} = \varepsilon^0_{Hg^+/Hg} + \frac{RT}{F} \ln a_{Hg^+},$$

la relation

$$d\mu_{Hg^+} = F d\varepsilon_{Hg^+/Hg} \qquad (10.18)$$

doit se justifier. En mettant les valeurs de $d_{\mu Hg^+}$ tirées de l'équation (10.18) dans (10.17), on aboutit à

$$d\sigma = -q d\varepsilon - \sum \Gamma_i d\mu_i. \qquad (10.19)$$

Si la composition de la solution reste constante, on a, en vertu de l'équation de Gibbs-Duhem (I.31),

$$\sum \Gamma_i d\mu_i = 0,$$

si bien que (10.19) se trouve simplifiée

$$d\sigma = -q d\varepsilon, \qquad (10.20)$$

ce qui coïncide avec la première équation de Lippmann.

La mise en œuvre de l'équation (10.15) peut être illustrée sur l'exemple de la chaîne



$$M' \mid Ag,\ AgCl \mid KCl,\ H_2O \mid Hg \mid M \qquad (10.21)$$

Pour cette chaîne, la valeur de $d\sigma$ sera déterminée par l'ensemble des constituants (tant chargés que neutres), responsables de l'établissement de l'équilibre entre le mercure et la solution, soit

$$-d\sigma = \Gamma_{Hg^+}\, d\mu^{Hg^+}_{él.ch\,(Hg)} + \Gamma_{e^-}\, d\mu^{e^-}_{él.ch\,(Hg)} + \\ + \Gamma_{K^+}\, d\mu^{K^+}_{él.ch\,(L)} + \Gamma_{Cl^-}\, d\mu^{Cl^-}_{él.ch\,(L)} + \Gamma_{H_2O}\, d\mu^{H_2O}_{L}. \qquad (10.22)$$

* La charge surfacique est déterminée par la différence des concentrations superficielles en ions mercure et en électrons, c.-à-d. par une quantité $(\Gamma_{Hg^+} - \Gamma_{e^-}) F$, aussi est-elle en l'occurrence la concentration superficielle excédentaire des ions mercure.

La charge de la surface de mercure par rapport à la solution est déterminée par l'équation

$$q = F(\Gamma_{Hg^+} - \Gamma_{e^-}), \tag{10.23}$$

tandis que la charge de la solution par rapport au mercure est de valeur égale mais de signe opposé :

$$-q = F(\Gamma_{K^+} - \Gamma_{Cl^-}). \tag{10.24}$$

L'équilibre au sein du mercure est donné par

$$\mu_{Hg}^{Hg} = \mu_{él.ch\,(Hg)}^{Hg^+} + \mu_{él.ch\,(Hg)}^{e^-} = \mu_{Hg}^{Hg^+} + \mu_{Hg}^{e^-}, \tag{10.25}$$

et l'équilibre entre le mercure et le conducteur M, par

$$\mu_{él.ch\,(Hg)}^{e^-} = \mu_{él.ch\,(M)}^{e^-}. \tag{10.26}$$

Au sein de la solution il existe un équilibre entre KCl et les ions K^+ et Cl^- :

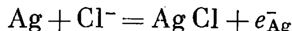


$$KCl = K^+ + Cl^-$$

et

$$\mu_L^{KCl} = \mu_L^{K^+} + \mu_L^{Cl^-}. \tag{10.27}$$

En outre, les ions Cl^- sont en équilibre avec AgCl :



$$Ag + Cl^- = Ag\,Cl + e^-_{Ag}$$

et

$$\mu_{Ag}^{Ag} + \mu_L^{Cl^-} = \mu_{AgCl}^{AgCl} + \mu_{Ag}^{e^-}$$

ou

$$d\mu_L^{Cl^-} = d\mu_{Ag}^{e^-} = d\mu_{M'}^{e^-}, \tag{10.28}$$

puisque $d\mu_{Ag}^{Ag} = 0$, $d\mu_{AgCl}^{AgCl} = 0$ et que l'argent est en contact avec le métal M'. En combinant l'équation (10.22) avec (10.23) et (10.28), on aboutit à

$$-d\sigma = \frac{q}{F}\,d\mu_{él.ch\,(M')}^{e^-} - \frac{q}{F}\,d\mu_{él.ch\,(M)}^{e^-} + $$
$$+ \Gamma_{Hg^+}\,d\mu_{Hg}^{Hg} + \Gamma_{K^+}\,d\mu_L^{KCl} + \Gamma_{H_2O}\,d\mu_L^{H_2O}. \tag{10.29}$$

L'électrode de droite étant du mercure pur, μ_{Hg}^{Hg} doit être une grandeur constante, soit $d\mu_{Hg}^{Hg} = 0$, et, par conséquent, aussi

$$\Gamma_{Hg^+}\,d\mu_{Hg}^{Hg} = 0. \tag{10.30}$$

En outre, la différence entre les différentielles des potentiels électrochimiques des électrodes dans deux phases M et M' qui ont une même composition chimique, pourra être mise sous la forme suivante si l'on recourt à l'équation (9.20)

$$d\mu_{él.ch\,(M)}^{e^-} - d\mu_{él.ch\,(M')}^{e^-} = F\,d(g_{M'}^{e^-} - g_M^{e^-}) = F\,d\varepsilon_-, \tag{10.31}$$

où l'indice « moins » de ε indique que l'électrode de référence est réversible par rapport aux anions fournis par l'électrolyte (dans le cas considéré, vis-à-vis des ions chlore).

En prenant en compte (10.30) et (10.31), on peut écrire, au lieu de (10.29),

$$-d\sigma = q\, d\varepsilon_- + \Gamma_{K^+}\, d\mu_L^{KCl} + \Gamma_{H_2O}\, d\mu_L^{H_2O}. \qquad (10.32)$$

En vertu de l'équation de Gibbs-Duhem, on a

$$x_{KCl}\, d\mu_{KCl} + x_{H_2O}\, d\mu_{H_2O} = 0,$$

x étant la fraction molaire correspondante. Par conséquent,

$$-d\sigma = q\, d\varepsilon_- + \left(\Gamma_{K^+} - \frac{x_{KCl}}{x_{H_2O}}\, \Gamma_{H_2O}\right) d\mu_L^{KCl}. \qquad (10.33)$$

L'expression mise entre parenthèses traduit la concentration superficielle excédentaire en ions potassium, rapportée à l'eau, et elle peut être désignée par $\Gamma_{K^+(H_2O)}$ ou par Γ_{K^+} tout court *. On a alors

$$-d\sigma = q\, d\varepsilon_- + \Gamma_{K^+}\, d\mu_L^{KCl}. \qquad (10.34)$$

Si l'on substitue, dans le système électrochimique (10.21), une électrode à amalgame, réversible par rapport aux ions potassium, à l'électrode argent-chlorure d'argent, des considérations analogues à celles qui viennent d'être exposées nous conduiront non à (10.34) mais à

$$-d\sigma = q\, d\varepsilon_+ + \Gamma_{Cl^-}\, d\mu_L^{KCl}, \qquad (10.35)$$

où l'indice « plus » de ε témoigne de la réversibilité de l'électrode de référence par rapport aux cations. En généralisant (10.34) et (10. 35), on peut écrire

$$-d\sigma = q\, d\varepsilon_\mp + \Gamma_\pm\, d\mu. \qquad (10.36)$$

Il s'ensuit de (10.36) que

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu}\right)_{P,\,T,\,\varepsilon_\mp} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a}\right)_{P,\,T,\,\varepsilon_\mp} = \Gamma_\pm. \qquad (10.37)$$

Pour les solutions contenant plusieurs (et non un seul) électrolytes dissous dans des solvants mixtes (notamment, dans un mélange alcool-eau), la concentration superficielle excédentaire d'un constituant sera déterminée par l'expression

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_i}\right)_{P,\,T,\,\varepsilon_\mp,\,\mu'} = \Gamma_i, \qquad (10.38)$$

où l'indice μ' signifie que les potentiels électrochimiques ou chimiques de tous les constituants, sauf le constituant i, restent cons-

* Certains auteurs, Grahame parmi d'autres, admettent que $\Gamma_{H_2O} = 0$.

tants. Les mesures électrocapillaires permettent ainsi de déterminer la concentration superficielle excédentaire des constituants de la solution. En partant de (10.36) et à condition que μ soit constant, on peut obtenir la première équation de Lippmann.

On porte un intérêt considérable à l'influence exercée par les corps tensio-actifs sur la structure de la double couche électrique et sur l'allure des courbes électrocapillaires. Cette question fut étudiée pour la première fois par Froumkine en 1926. La théorie de Froumkine consiste essentiellement en ce qui suit.

L'adsorption de molécules organiques sur une électrode peut être considérée comme la substitution, dans la double couche, d'un corps organique (ayant une constante diélectrique D_1 plus faible) à l'eau (possédant une constante diélectrique D_0 élevée). Si une telle substitution se produit à un potentiel ε différent du potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire $\varepsilon_{\text{m.c.é}}$, la charge des armatures d'un condensateur à double couche devra changer d'une quantité $(C_0 - C_1)(\varepsilon - \varepsilon_{\text{m.c.é}})$ ou $(C_0 - C_1)\,\varphi$ (si l'on désigne $\varepsilon - \varepsilon_{\text{m.c.é}}$ par φ) où C_0 et C_1 sont les capacités spécifiques de la couche double respectivement dans la solution aqueuse initiale de l'électrolyte et dans le même électrolyte mais additionné d'un corps organique avec une concentration assurant une adsorption saturée. Etant donné qu'en général $D_0 > D_1$ et que la taille des molécules organiques est supérieure à celle des molécules d'eau, on constate, comme il s'ensuit de la théorie du condensateur plan, que $C_0 > C_1$ et que le remplacement de l'eau par un corps organique fait apparaître la nécessité d'enlever la charge $(C_0 - C_1)\,\varphi$ à partir des armatures du condensateur, ce qui absorbe une énergie $(C_0 - C_1)\,\varphi^2$. Simultanément, l'énergie libre du condensateur se voit diminuer d'une quantité $^1/_2\,(C_0 - C_1)\,\varphi^2$. D'une façon additive, le remplacement d'un diélectrique dans un condensateur ayant un potentiel constant sur ses armatures requiert une dépense d'énergie

$$(C_0 - C_1)\,\varphi^2 - \frac{1}{2}(C_0 - C_1)\,\varphi^2 = \frac{1}{2}(C_0 - C_1)\,\varphi^2.$$

Si l'on désigne par U_0 le gain d'énergie résultant du passage d'une mole de corps organique du sein de la solution sur la surface non chargée de l'électrode (à $\varepsilon_{\text{m.c.é}}$), ce gain d'énergie s'écrira, pour un potentiel ε,

$$U_\varepsilon = U_0 - \frac{1}{2}(C_0 - C_1)\,\varphi^2\Omega_1,$$

où Ω_1 est l'aire de l'interface revenant à 1 mole de corps organique dans les conditions d'une adsorption saturée. Si les molécules de corps organique ont un moment dipolaire, leur adsorption donne lieu à une d.d.p. ε_d, numériquement égale au décalage du potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire, survenant

lors du passage de la solution initiale à une solution additionnée de corps organique avec une concentration assurant une adsorption saturée :

$$\varepsilon_d = \varepsilon_{\text{m.c.é}} - \varepsilon_{\text{m.c.é}'}.$$

Quand on prend en considération cet effet, il faut écrire, au lieu de l'équation précédente, une équation qui a reçu le nom d'*équation de Froumkine*

$$U_\varepsilon = U_0 - \left[\frac{1}{2}(C_0 - C_1)\varphi^2 + C_1\varepsilon_d\varphi\right]\Omega_1. \qquad (10.39)$$

Il ressort de l'équation (10.39) que tout corps organique dont l'adsorption entraîne un abaissement de la capacité de la double couche doit être adsorbé le plus activement sur la surface de l'électrode aux environs du potentiel correspondant au maximum électrocapillaire ; d'autre part, on doit s'attendre à la désorption de ce corps par la surface de l'électrode aux fortes valeurs de φ, lorsque la grandeur U_ε devient négative. De nombreuses données expérimentales viennent confirmer cette conclusion.

Par son sens physique, l'équation (10.39) est équivalente à un modèle dans lequel la double couche électrique, en présence de molécules adsorbées d'un corps organique, est présentée sous forme de deux condensateurs montés en parallèle ; entre les armatures de l'un d'eux se trouvent les molécules d'eau et entre les armatures de l'autre, celles de corps organique. En d'autres termes, la charge q de l'électrode se trouve composée, d'une façon additive, des charges q_0 et q_1 de ces deux condensateurs :

$$q = q_0(1 - \Theta) + q_1\Theta = C_0\varphi(1 - \Theta) + C_1(\varphi - \varepsilon_d)\Theta, \quad (10.40)$$

où Θ = le degré de recouvrement de la surface par le corps organique.

Le modèle à deux condensateurs parallèles constitue un des principes fondamentaux de la théorie de Froumkine. Un autre principe de cette théorie a trait au choix de l'isotherme d'adsorption.

Froumkine s'inspire de l'hypothèse selon laquelle l'adsorption de tout corps organique obéit à l'équation de Langmuir :

$$Bc = \frac{\Theta}{1 - \Theta}, \qquad (10.41)$$

où c = la concentration volumique du corps organique

B = la constante de l'équilibre d'adsorption de celui-ci, dont la dépendance par rapport au potentiel peut s'écrire, conformément à l'équation (10.39) et en vertu de la loi de répartition de Boltzmann, sous la forme suivante :

$$B = k \exp\left\{\frac{U_\varepsilon}{RT}\right\} = B_0 \exp\left\{-\frac{\frac{1}{2}(C_0 - C_1)\varphi^2 + C_1\varepsilon_d\varphi}{RT\,\Gamma_\infty}\right\}, \quad (10.42)$$

où Γ_∞ est l'adsorption limite correspondant à $c \to \infty$ et égale à $1/\Omega_M$. L'équation (10.41) et l'équation fondamentale de l'électrocapillarité

$$d\sigma = -q\,d\varphi - RT\,\Gamma d\ln c = -q\,d\varphi - RT\,\Gamma_\infty \Theta d\ln c \qquad (10.43)$$

font ressortir que l'abaissement de la tension superficielle σ sous l'effet de l'adsorption du corps organique, à un ε donné (φ = const), est égal à *

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_\infty \ln(1-\Theta). \qquad (10.44)$$

Froumkine a introduit dans l'équation (10.44) un terme additionnel $RT\Gamma_\infty a\Theta^2$ qui fait entrer en ligne de compte l'interaction par attraction entre les molécules adsorbées du corps organique:

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_\infty [\ln(1-\Theta) + a\Theta^2], \qquad (10.45)$$

où a est la constante d'interaction par attraction. En résolvant les deux équations (10.43) et (10.45), après en avoir éliminé ε, on trouve une isotherme nouvelle

$$Bc = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\{-2a\Theta\}, \qquad (10.46)$$

qui a reçu le nom d'*isotherme de Froumkine*. La relation entre B et le potentiel d'électrode, dans cette isotherme, est toujours déterminée par l'équation (10.42).

Le système des équations (10.40) à (10.46) permet de calculer les courbes électrocapillaires pour diverses concentrations du corps organique. On trouve d'abord, à partir de l'équation (10.42), la relation entre B et φ; puis, à partir de l'équation (10.46), pour une concentration donnée du corps organique, la relation entre Θ et φ; et enfin, à partir de l'équation (10.45), la relation entre $\Delta\sigma$ et φ.

---

* Il découle de (10.41) que $c = \Theta/B\,(1-\Theta)$ et que l'on peut écrire, au lieu de (10.43)

$$d\sigma = -q\,d\varphi - RT\Gamma_\infty \Theta d \ln \frac{\Theta}{B(1-\Theta)},$$

ou, pour φ = const et compte tenu de ce que $d\ln B = 0$,

$$d\sigma = -RT\Gamma_\infty \Theta d\ln\frac{\Theta}{1-\Theta}.$$

Soit $\Theta/(1-\Theta) = x$; on a alors $\Theta = x/(1+x)$ et $d\sigma = -RT\Gamma_\infty \frac{x}{1+x}\cdot\frac{1}{x}dx = -RT\Gamma_\infty \frac{dx}{1+x}$, tandis que $\int d\sigma = -RT\Gamma_\infty \int \frac{dx}{1+x}$, soit $\sigma = -RT\Gamma_\infty \ln(1+x) + \text{const}$ ou $\sigma = RT\Gamma_\infty \ln(1-\Theta) + \text{const}$. Lorsque $\Theta = 0$, $\sigma = \sigma_0$, c.-à-d. que const $= \sigma_0$, et on a donc

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_\infty \ln(1-\theta),$$

ou

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = -RT\Gamma_\infty \ln(1-\Theta),$$

autrement dit, on obtient l'équation (10.44).

En s'inspirant des idées de Froumkine, Damaskine a élaboré ces dernières années une théorie quantitative des courbes de capacité différentielle en présence d'un corps organique. L'équation fondamentale pour la capacité de la double couche, la concentration du corps organique étant constante, peut être obtenue par dérivation par rapport au potentiel de l'équation (10.40):

$$C = C_0(1-\Theta) + C_1\Theta - [C_0\varphi + C_1(\varepsilon_d - \varphi)]\left(\frac{\partial\Theta}{\partial\varphi}\right)_c. \qquad (10.47)$$

L'équation (10.46), après la prise du logarithme et la dérivation par rapport au potentiel, pour c = const, se met sous la forme

$$\left(\frac{\partial\Theta}{\partial\varphi}\right)_c = \frac{\partial \ln B}{\partial\varphi} \cdot \frac{\Theta(1-\Theta)}{1-2a\Theta(1-\Theta)}. \qquad (10.48)$$

En même temps, on a, conformément à (10.42),

$$\frac{\partial \ln B}{\partial\varphi} = -\frac{C_0\varphi + C_1(\varepsilon_d - \varphi)}{RT\,\Gamma_\infty}. \qquad (10.49)$$

La substitution de (10.48) et de (10.49) dans (10.47) donne définitivement

$$C = C_0(1-\Theta) + C_1\Theta + \frac{[C_0\varphi + C_1(\varepsilon_d - \varphi)]^2}{RT\,\Gamma_\infty} \cdot \frac{\Theta(1-\Theta)}{1-2a\Theta(1-\Theta)}. \qquad (10.50)$$

Le troisième terme dans le second membre de l'équation (10.50) décrit les maximums (pics) caractéristiques sur les courbes représentatives de capacité différentielle en présence d'un corps organique, courbes traduisant les phénomènes d'adsorption et de désorption. Aux environs du potentiel de la charge zéro, où $(1-\Theta)$ et φ diffèrent peu de zéro, il est permis de négliger le troisième terme, de sorte que la capacité de la double couche se détermine dans ces conditions par la formule valable pour deux condensateurs montés en parallèle:

$$C = C_0(1-\Theta) + C_1\Theta. \qquad (10.51)$$

Les courbes représentatives de capacité différentielle étant plus sensibles que les courbes électrocapillaires à la variation de structure de la couche double, la confrontation des calculs faits d'après l'équation (10.50) avec les données expérimentales a permis de mettre en évidence de nouvelles lois régissant les phénomènes d'adsorption de corps organiques aux électrodes. Il s'est trouvé notamment que la constante d'interaction par attraction a, qui figure dans l'isotherme de Froumkine (10.46), varie de façon linéaire en fonction du potentiel d'électrode. Ce phénomène, ainsi que Damaskine l'a montré, est dû au caractère discret des dipôles adsorbés du corps organique.

Dans les théories envisagées on était tenu de tirer les principales grandeurs, indispensables aux calculs, des données expérimentales.

Pour cette raison, on a effectué des tentatives pour créer de nouvelles théories de la double couche électrique qui prend naissance en présence de corps organique.

En 1928, Butler, ayant pris en considération les propriétés électriques des particules adsorbables, obtint, à la place de (10.39), l'expression suivante (*équation de Butler*):

$$U = U^0 - \left[\frac{1}{2}(\alpha' + \alpha_{H_2O})\,\varphi^2\gamma + (P' - P_{H_2O})\,\varphi\gamma v\right], \qquad (10.52)$$

où α' et α_{H_2O} = les polarisabilités du corps organique et de l'eau respectivement

P' et P_{H_2O} = les moments dipolaires permenants des volumes unitaires du corps organique et de l'eau respectivement

v = le volume élémentaire du diélectrique que l'on transfère d'un point à intensité du champ nulle à un point à intensité du champ ψ, (ψ étant d'ailleurs égale à $\gamma\varphi$).

L'équation (10.52) comporte moins de grandeurs empruntées aux mesures électrocapillaires que (10.39) et permet d'effectuer les calculs en partant de la polarisabilité et des moments dipolaires des corps organiques. Tout comme l'expression (10.39), l'équation de Butler s'accorde qualitativement avec l'expérience et explique la diminution de l'adsorbabilité des corps organiques, observée quand on s'éloigne du maximum des courbes électrocapillaires. Toutefois, du point de vue de ses principes fondamentaux, la théorie de Butler ne diffère pas notablement de la théorie de Froumkine et doit être considérée comme une variante de cette dernière.

Les autres théories de l'adsorption de corps organiques aux électrodes se distinguent de la théorie de Froumkine soit par l'aspect de l'équation d'état traduisant la relation entre la tension superficielle et la concentration superficielle, soit par le type de l'isotherme d'adsorption décrivant la relation entre la concentration superficielle d'un corps organique et la concentration volumique de ce dernier. En outre, c'est le potentiel qui est choisi dans la théorie de Froumkine-Damaskine à titre de paramètre caractérisant l'état électrique de l'électrode. Selon Parsons, Devanathan et certains autres auteurs, ce paramètre doit être représenté non par le potentiel mais par la charge de la surface de l'électrode.

Bockris, Blomgren et Conway font appel à une isotherme de Langmuir modifiée, dans laquelle l'énergie libre d'adsorption est une fonction décroissante de la concentration superficielle, mais en une puissance différente de l'unité et non en première puissance, comme c'est le cas dans la théorie de Froumkine. Bockris, Devanathan et Muller prennent en compte la compétition entre les molécules d'eau et celles de corps organique pour une place dans la couche double, tout

en soulignant le rôle de l'orientation des dipôles d'eau à l'interface, cette orientation étant fonction de la charge de celle-ci.

La théorie de Froumkine-Damaskine s'applique le mieux au cas de l'adsorption de composés moléculaires aliphatiques saturés à un seul groupe fonctionnel, qui sont adsorbés sur l'électrode dans une seule et même position bien déterminée.

La théorie de Bockris donne la meilleure convergence avec l'expérience dans le cas de l'adsorption de cations organiques.

Il y a lieu de noter que la précision des données expérimentales actuelles relatives à l'adsorption de corps organiques, surtout par les électrodes solides, n'autorise aucune conclusion univoque en ce qui concerne le choix de la théorie et en particulier de l'isotherme d'adsorption qui conviennent le mieux à la description du comportement des corps organiques dans le système électrode-solution. Dans certains cas seulement on peut affirmer que le choix est correct avec une certitude suffisante. En outre, il est vraisemblablement nécessaire de prendre en considération qu'en cas de composés aromatiques renfermant une seule fonction ou en cas de corps organiques contenant deux fonctions à charges contraires l'adsorption se déroule différemment, selon que la surface de l'électrode est chargée positivement ou négativement, ainsi que cela a été particulièrement souligné dans les travaux d'Antropov et coll. Une modification du caractère de l'adsorption orientée fait apparaître la nécessité de remplacer l'équation de l'isotherme par une autre, dans le but d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience.

La théorie de la double couche électrique en présence de corps organiques, théorie qui prendrait en compte toutes les particularités de leur adsorption aux électrodes, n'a aujourd'hui qu'un caractère semi-quantitatif. La mise au point ultérieure de cette théorie dépend dans une large mesure du perfectionnement des méthodes expérimentales et de l'accumulation de données expérimentales plus fiables.

10.3. Points de charge zéro des métaux

10.3.1. DÉFINITION DES NOTIONS DE « POTENTIEL DE LA SURFACE NON CHARGÉE » ET DE « POINT DE CHARGE ZÉRO DU MÉTAL ». ÉCHELLE « RÉDUITE » ET « RATIONNELLE » DES POTENTIELS

L'équation de Lippmann fait ressortir que dans le point maximum de la courbe électrocapillaire la charge de la surface du métal est nulle. En partant de ce fait, Ostwald supposa que pour le maximum de la courbe électrocapillaire du mercure, la charge du métal et le potentiel d'électrode sont nuls. Pour cette raison, c'est ce dernier que l'on doit prendre comme base de l'échelle des potentiels. Cette échelle a reçu le nom d'*échelle absolue des potentiels d'Ostwald.* Etant donné que le potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire du mercure dans les solutions de corps tensio-actifs

se chiffre à —0,20 V environ dans l'échelle d'hydrogène, il est clair que selon Ostwald, pour obtenir le potentiel absolu d'une électrode quelconque, il faut soustraire —0,2 V à la valeur de son potentiel d'électrode, rapportée à l'échelle d'hydrogène (voir *Tableau 34*). Toutefois, les potentiels ainsi obtenus ne sauraient être considérés comme absolus du point de vue des théories modernes. La différence de potentiel à l'interface électrode-solution n'est pas équivalente au potentiel d'électrode ; elle ne constitue qu'une certaine partie de ce dernier. De ce fait, si l'on suppose que la d.d.p. en question est effectivement égale à zéro, il sera nécessaire de prendre également en considération la différence de potentiel au contact entre le métal (le mercure en l'occurrence) et le platine, qui est différente de zéro. Comme il ressort de l'équation (9.23), la différence de potentiel métal-solution comporte, en plus du terme résultant de l'échange ionique (et qui est nul pour le maximum de la courbe électrocapillaire), le terme dû à l'orientation des dipôles du solvant. Il n'y a pas lieu de croire que pour le maximum électrocapillaire cette différence de potentiel est nulle. Si Ostwald avait raison, le maximum de la courbe électrocapillaire serait toujours situé à une seule et même valeur du potentiel d'électrode, quelles que soient la composition de la solution et la nature du métal. Or, cette supposition n'est pas confirmée par l'expérience. C'est ainsi que Gouy a établi que le potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire du mercure varie dans des limites étendues suivant la composition de la solution. D'autres chercheurs, Luggin entre autres, ont trouvé que le maximum de la courbe électrocapillaire se déplace si l'on utilise, au lieu du mercure, des alliages à bas point de fusion ou des amalgames liquides, notamment celui de plomb. Les meilleurs résultats dans l'étude de ce phénomène ont été obtenus par Froumkine et coll. Selon eux, le potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire du gallium est d'environ —0,6 V, celui du maximum de la courbe électrocapillaire d'un amalgame saturé de thallium est d'environ —0,65 V dans l'échelle d'hydrogène. A en croire Ostwald, on pourrait considérer chacune de ces valeurs, au même titre que le chiffre —0,20 V obtenu pour le mercure, comme le zéro « absolu » du potentiel d'électrode pour aboutir de la sorte à trois échelles « absolues » des potentiels totalement différents. De cette manière on a montré que les potentiels des maxima électrocapillaires ne sauraient être utilisés pour la mise au point d'une échelle absolue des potentiels. D'autre part, ces potentiels que Froumkine a appelés *points nuls des métaux* ou *potentiels de la charge zéro* (p.c.z.) *des métaux* revêtent une importance de principe pour l'électrochimie. Sur leur base, Froumkine est parvenu à donner une solution correcte au « problème de Volta », c.-à-d. au problème de l'apparition d'une f.é.m. des systèmes électrochimiques et de la relation entre celle-ci et la différence de potentiel de contact entre métaux.

Outre les termes de *point de charge zéro* (*point nul*) et de *potentiel du maximum électrocapillaire* on utilise largement, à titre de synonymes, les termes de *potentiel de la charge zéro* et de *potentiel de la surface non chargée*, ce qui entraîne une grande confusion dans la littérature électrochimique. Afin d'éviter les malentendus éventuels, Antropov a proposé de distinguer la notion de point de charge zéro (ou point nul) et celle de potentiel de la surface non chargée, d'attribuer à chacun de ces termes un symbole particulier et d'employer ces vocables en conformité avec le sens qu'ils ont; les deux notions peuvent être réunies sous le nom générique de *potentiel de la charge zéro*. Une telle distinction repose sur les considérations suivantes. Le potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire du mercure (ou d'un autre métal) se rapporte toujours à sa surface non chargée; il y a intérêt à réserver à cette valeur du potentiel l'appellation de *potentiel de la surface non chargée* et à la désigner par $\varepsilon_{q=0}$. La position du maximum de la courbe électrocapillaire et le potentiel qui correspond à ce maximum varient dans de larges limites, pour un métal et pour un solvant donnés, suivant la nature et la concentration des corps présents dans la solution. D'autre part, la valeur du potentiel de la surface non chargée, obtenue dans une solution exempte de toutes particules tensio-actives (sauf les molécules de solvant) est une constante caractéristique du métal et du solvant considérés; on a intérêt à appeler *point de charge zéro* (ou *point nul*) cette valeur partielle du potentiel de la surface non chargée et à la désigner par ε_N. Le point de charge zéro et le potentiel de la surface non chargée sont liés par une relation à peu près identique à celle qui existe entre le potentiel d'équilibre et le potentiel standard d'une électrode. Ce dernier, pour autant que l'on sache, n'est autre chose qu'un cas particulier du *potentiel d'électrode équilibré* ε_r et se rapporte à une solution où les activités de toutes les entités participant à la réaction d'électrode sont unitaires. Dans les deux cas il est nécessaire de déterminer de façon appropriée la composition de la solution, pour obtenir une valeur qui est une constante caractéristique du système à électrode considéré.

Soit une pile constituée d'un métal plongé dans une solution de ses ions et d'une électrode standard à hydrogène. La f.é.m. de cette pile, égale au potentiel d'électrode ε_{LM} du métal M dans l'échelle d'hydrogène conventionnelle, peut s'écrire, en conformité avec l'équation (9.12):

$$\varepsilon_{LM} = g_{LM} + g_{MPt} + g_{PtL}. \tag{10.53}$$

A son tour, le potentiel Galvani à l'interface solution-métal peut être présenté, conformément à l'équation (9.23), sous la forme d'une

somme de quatre termes *:

$$g_{LM} = g_{LM\,(q)} + g_{LM(s)} + g_{LM\,(dip_1)} + g_{LM\,(dip_2)}, \qquad (10.54)$$

où les indices q, s, dip_1 et dip_2 se rapportent respectivement aux ions déterminant le potentiel, aux ions à adsorption spécifique, aux dipôles de solvant et aux dipôles de tout corps organique non ionisé. Si $g_{LM(q)} = 0$, la surface de métal sera dépourvue de charge et le potentiel d'électrode devra correspondre au potentiel de la surface non chargée:

$$\varepsilon_{LM} = g_{LM\,(s)} + g_{LM\,(dip_1)} + g_{LM\,(dip_2)} + g_{MPt} + g_{PtL} = {}_{LM}\varepsilon_{q=0}. \qquad (10.55)$$

En conformité avec ce qui a été dit plus haut, le potentiel de la surface non chargée du métal dépend de la nature de ce métal et de celle du solvant, ainsi que de l'électrode de référence utilisée et de la composition de la solution. Pour un métal et pour un solvant choisis la grandeur ${}_{LM}\varepsilon_{q=0}$ peut être différente suivant les valeurs de $g_{LM(s)}$ (c.-à-d. suivant la nature et la concentration des ions tensio-actifs) et de $g_{LM\,(dip_2)}$ (c.-à-d. suivant la nature et la concentration des molécules dipolaires tensio-actives). Or, si non seulement $g_{LM(q)} = 0$ mais aussi $g_{LM(s)} = 0$ et $g_{LM(dip_2)} = 0$, autrement dit si dans la solution il n'y a point de particules tensio-actives, sauf les molécules de solvant L, il faudra écrire, au lieu de (10.55),

$$\varepsilon_{LM} = {}_{LM}\varepsilon_{q=0} = {}_{N}g_{LM(dip_1)} + g_{MPt} + g_{PtL} \equiv {}_{LM}\varepsilon_{N}. \qquad (10.56)$$

Il découle de (10.56) que cette valeur partielle du potentiel de la surface non chargée (c.-à-d. le point de charge zéro ${}_{LM}\varepsilon_N$) doit être une constante, car elle est égale à la somme de trois quantités constantes.

Le point de charge zéro peut également s'exprimer par les potentiels Volta correspondants:

$${}_{LM}\varepsilon_N = {}_{N}\psi_{LM} + \psi_{PtM} + \psi_{PtL}. \qquad (10.57)$$

Le potentiel Volta métal-solution doit d'ailleurs être une grandeur bien déterminée ${}_{N}\psi_{LM}$, correspondant à la différence des potentiels externes entre le métal M et une solution où le potentiel du métal est égal à son point de charge zéro.

Un point de charge zéro déterminé de la sorte a été choisi comme zéro dans une *échelle réduite* ou une *échelle* φ des potentiels, proposée par Antropov (1946-1951). Le potentiel φ dans l'échelle réduite est défini comme la différence entre le potentiel d'électrode dans des conditions données et le point de charge zéro de cette électrode:

$$\varphi = \varepsilon - \varepsilon_N \qquad (10.58)$$

* Les termes $g_{LM(dip_1)}$, $g_{LM(dip_2)}$ incluent la composante de la couche dipolaire, située dans le métal et due au fait que les centres électriques de gravité chez les ions et les électrons dans la couche superficielle ne coïncident pas.

Les deux grandeurs entrant dans le second membre de l'équation (10.58) doivent être rapportées à une seule et même échelle conventionnelle, par exemple l'échelle d'hydrogène. La valeur du potentiel φ est d'ailleurs indépendante de l'échelle conventionnelle choisie.

Etant donné que pour différents métaux les valeurs de ε_N ne coïncident pas (v. *Tableaux 40* à *41*), chaque métal doit avoir sa propre échelle réduite, fondée sur son point de charge zéro. L'échelle réduite ou l'échelle φ des potentiels se distingue donc de toute échelle conventionnelle aussi bien que de l'échelle absolue des potentiels. Cette différence se manifeste nettement lors de la confrontation des valeurs des potentiels standard d'électrode d'un certain nombre de métaux, potentiels rapportés à l'échelle d'hydrogène, à l'échelle absolue et à l'échelle réduite (*Tableau 39*).

Le *Tableau 39* fait ressortir que dans l'échelle d'hydrogène et dans l'échelle absolue la disposition des métaux par ordre de valeur croissante du potentiel standard d'électrode reste la même comme

Tableau 39

Potentiels standard de certains métaux, rapportés à des échelles différentes (en V)

Electrode	Echelle d'hydrogène	Echelle absolue	Echelle réduite
Zn^{2+} | Zn	−0,76	−0,76−(−0,20)=−0,56	−0,76−(−0,63)=−0,13
Fe^{2+} | Fe	−0,44	−0,44−(−0,20)=−0,24	−0,44−(+0, 0)=−0,44
Cd^{2+} | Cd	−0,40	−0,40−(−0,20)=−0,20	−0,40−(−0, 7)=+0,3
Tl^{+} | Tl	−0,34	−0,34−(−0,20)=−0,14	−0,34−(−0, 8)=+0,46
Hg_2^{2+} | Hg	+0,80	0,80−(−0,20)=+1,00	0,80−(−0,20)=+1,00
Ag^{+} | Ag	+0,80	0,80−(−0,20)=+1,00	0,80−(−0, 4)=+1,20

la d.d.p. entre deux potentiels d'électrode quelconques. Dans l'échelle réduite des potentiels l'ordre de succession des métaux et les différences entre les valeurs de leurs potentiels standard d'électrode ne sont absolument pas les mêmes, car le sens physique de la valeur d'un potentiel, rapportée à toute échelle conventionnelle (et absolue), d'une part, ou à l'échelle réduite, d'autre part, est tout à fait différent. Si une échelle conventionnelle rapporte les valeurs des potentiels à une électrode déterminée dont le potentiel est admis égal à zéro, dans l'échelle réduite pour chaque électrode le potentiel est compté à partir de son propre zéro qui équivaut au point de charge zéro du métal en question. Il serait donc erroné de recourir à l'échelle φ des potentiels pour chercher à résoudre les problèmes liés à la thermodynamique des systèmes électrochimiques ou à l'équilibre à l'électrode et d'essayer de mettre en œuvre cette échelle au lieu de l'échelle d'hydrogène ou de l'échelle ε des potentiels. L'échelle réduite ne

permet notamment pas de déterminer le sens de la réaction ni la f.é.m. d'un système électrochimique en équilibre, constitué de deux électrodes dont les potentiels φ ont les valeurs connues. Ce problème est facile à résoudre à l'aide de l'échelle ε. Toutefois, le potentiel dans l'échelle ε ne fournit aucun renseignement ni sur la charge de la surface de métal, ni sur la structure de la double couche électrique, ni sur la nature électrique la plus probable des particules qui, dans des conditions données, devraient être privilégiées au cours de l'adsorption par la surface de l'électrode. Ces renseignements (parmi d'autres) sont particulièrement importants pour la compréhension des phénomènes non équilibrés se produisant à l'électrode; ils peuvent être obtenus à l'aide de l'échelle réduite des potentiels.

En partant de la définition du potentiel φ (10.58) et en prenant en compte que le potentiel ε, différent du potentiel ε_N, est donné par

$$\varepsilon_{LM} = g_{LM(q)} + g_{LM(dip_1)} + g_{MPt} + g_{PtL}, \tag{10.59}$$

on peut obtenir l'expression suivante * pour le potentiel d'électrode dans l'échelle réduite:

$$\varphi = \varepsilon - \varepsilon_N = g_{LM(q)} + g_{LM(dip_1)} - {}_N g_{LM(dip_1)}. \tag{10.60}$$

L'équation (10.60) permet de considérer le potentiel d'électrode dans l'échelle réduite comme une mesure de charge du métal (mesure d'intensité de la couche double ionique $g_{LM(q)}$) et comme une mesure de réorientation des molécules polaires de solvant à l'interface métal-électrolyte quand on passe du point de charge zéro à une valeur donnée du potentiel (différence entre les grandeurs $g_{LM(dip_1)}$ et ${}_N g_{LM(dip_1)}$). Il y a lieu de croire que l'orientation des dipôles de solvant sur la surface non chargée du métal dépend peu de la nature de celui-ci et que pour tous les métaux en solution aqueuse la valeur de ${}_N g_{LM(dip_1)}$ est à peu près la même. De cette manière, si, par exemple, pour un métal 1 et un métal 2

$$\varphi_1 = \varphi_2$$

ou

$$g_{LM_1(q)} + g_{LM_1(dip_L)} - {}_N g_{LM(dip_L)} = g_{LM_2(q)} + g_{LM_2(dip_L)} - {}_N g_{LM(dip_L)},$$

on aura

$$g_{LM_1(dip_L)} - {}_N g_{LM_1(dip_L)} = g_{LM_2(dip_L)} - {}_N g_{LM_2(dip_L)},$$

puisque le changement d'orientation des dipôles ne dépend que de la charge de l'électrode

$$g_{LM_1(q)} = g_{LM_2(q)}$$

L'égalité des potentiels φ de deux ou plusieurs métaux montre que les sauts ioniques des potentiels et les charges des surfaces de ces

* Les équations (10.59) et (10.60) se rapportent aux solutions ne contenant point d'ions tensio-actifs ($g_{LM(s)} = 0$).

métaux sont sensiblement égaux. On aboutira à la même conclusion si l'on exprime le potentiel φ par les potentiels Volta correspondants. Les potentiels φ étant connus, on peut comparer les charges des différents métaux et aussi comparer les conditions de l'adsorption par ces métaux de corps tensio-actifs. Si une solution contient des corps tensio-actifs, l'étude de leur adsorption sur des électrodes variées à un même potentiel φ offre la possibilité d'expliquer les particularités de leur adsorption spécifique sur chacune des électrodes données.

Au cours de l'étude des phénomènes électrocapillaires intervenant à la surface du mercure, Grahame utilisa (1947) une échelle qu'il nomma *échelle rationnelle des potentiels*. Grahame désigna par ψ' le potentiel rapporté à l'échelle rationnelle et détermina ce potentiel à l'aide de l'équation

$$\psi' = \varepsilon_{\text{é.n.c}} - (-0{,}480) = \varepsilon_{\text{é.n.c.}} + 0{,}480, \qquad (10.61)$$

où $\varepsilon_{\text{é.n.c}}$ est le potentiel de l'électrode à mercure par rapport à l'électrode normale au calomel, et la quantité constante —0,480 traduit le potentiel de la surface non chargée du mercure dans les solutions de composés tensio-inactifs, c.-à-d. qu'elle correspond au point de charge zéro du mercure, rapporté lui aussi à l'électrode normale au calomel.

L'échelle rationnelle de Grahame représente, en ce qui concerne l'électrode à mercure, un cas particulier de l'échelle réduite d'Antropov. Dans ses travaux Grahame ne fit aucune tentative pour formuler une notion plus générale de l'échelle rationnelle, de l'étendre à d'autres métaux et de l'utiliser en vue de pouvoir comparer les charges et les conditions d'adsorption à des électrodes différentes. On est d'ailleurs amené à constater que le terme d'« échelle rationnelle » est assez impropre. En effet, comme nous l'avons signalé plus haut, une échelle fondée sur les points de charge zéro peut se trouver rationnelle dans tel cas et ne pas l'être dans tel autre. En outre, ce terme, à la différence du terme d'« *échelle réduite* », n'exprime point l'essence de cette échelle. Enfin, l'échelle rationnelle fut proposée plus tard que l'échelle réduite et elle ne s'appliquait qu'au mercure (son extension aux autres métaux, telle qu'elle fut exposée par Grahame, la transformerait en échelle absolue d'Ostwald). Pour cette raison, nous ne ferons ultérieurement usage que du terme d'« échelle réduite » des potentiels.

Il convient de noter que dans certains cas on trouvera utile de mettre en œuvre, outre l'échelle réduite φ, également l'échelle réduite φ' dans laquelle le potentiel est défini par l'équation

$$\varphi' = \varepsilon - \varepsilon_{q=0}, \qquad (10.62)$$

c.-à-d. qu'il est compté à partir du potentiel de la surface non chargée. Cette échelle φ' se rapporte à une courbe électrocapillaire individuel-

le, alors que l'échelle φ est relative à une électrode et un solvant donnés. Il existe donc pour toute électrode, notamment celle à mercure, une seule échelle φ et une multitude innombrable d'échelles φ'.

10.3.2. MÉTHODES DE DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES DE CALCUL DES POINTS DE CHARGE ZÉRO

Les phénomènes d'adsorption jouent un rôle très important dans la cinétique de presque tous les phénomènes aux électrodes. Les conditions d'adsorption des solutés à la surface de l'électrode sont surtout déterminées par la charge de celle-ci, c.-à-d. en première approximation par la valeur de son potentiel rapporté à l'échelle rationnelle, échelle fondée sur les points de charge zéro. Cette raison explique l'intérêt que l'on porte aux méthodes de détermination des points de charge zéro. Plusieurs méthodes sont connues.

Méthode de l'électromètre capillaire. Cette méthode convient pour déterminer les points de charge zéro de tout métal liquide (mercure, gallium, amalgames) présent dans des solutions d'électrolytes, ainsi que des métaux liquéfiés au contact avec des sels fondus. Karpatchev et ses collaborateurs ont construit un électromètre capillaire spécial, destiné à fonctionner au sein de masses fondues. Ils ont ainsi déterminé les points de charge zéro d'un certain nombre de métaux au-dessus de leur point de fusion.

Méthode de l'électrode à goutte de mercure. Les expériences de Kučera (1912) ont montré que l'on peut obtenir des courbes, semblables aux courbes électrocapillaires en utilisant la relation entre le potentiel et la masse de la goutte de mercure qui se détache. Dans l'électrode à gouttes de mercure se forment sans cesse de nouvelles gouttes qui se détachent au bout d'un temps constant du tube capillaire et tombent au fond. La formation d'une goutte (création d'une nouvelle interface mercure-solution) à tout potentiel, excepté à celui du maximum électrocapillaire, implique l'établissement d'une charge, c.-à-d. le passage d'un courant. Le potentiel de la goutte de mercure pour lequel ce courant est nul, correspond au potentiel de la charge. La précision de cette méthode est moindre que celle obtenue avec l'électromètre capillaire; cependant la méthode est pratique pour déterminer les points de charge zéro des amalgames électrochimiquement instables.

Méthode de la capacité différentielle. Dans les solutions diluées d'électrolytes le potentiel du minimum de capacité différentielle de l'électrode à mercure correspond pratiquement au maximum de la courbe électrocapillaire obtenue pour la même solution. On fit dès le siècle dernier des mesures directes de capacité de la couche

double en appliquant un courant alternatif ; mais les résultats ainsi obtenus n'étaient pas sûrs. On put appliquer cette méthode après les travaux de Proskourkine et de Froumkine, qui avaient montré qu'en observant certaines conditions (tout d'abord la pureté de la solution et du mercure), les capacités mesurées directement et celles calculées à partir des courbes électrocapillaires coïncidaient aux incertitudes expérimentales près. Par là même fut confirmée la validité de la seconde équation de Lippmann. Les mesures de capacité différentielle de la couche double s'avérèrent utiles pour l'étude, non seulement de la structure de la couche double et des phénomènes d'adsorption à l'interface métal-électrolyte, mais encore de la cinétique des phénomènes aux électrodes.

On peut employer la méthode de la capacité différentielle pour déterminer les points de charge zéro de tout métal. Cependant, dans le cas des métaux solides apparaissent des complications qui rendent notablement plus difficile l'interprétation des résultats obtenus. Ces complications sont dues au fait que de nombreux métaux solides, en particulier les métaux appartenant aux groupes du fer et du platine, sont capables d'adsorber et de retenir à l'état occlu des quantités considérables d'hydrogène ou d'oxygène. Ce facteur a nécessairement des retentissements tant sur la valeur de la capacité différentielle de la couche double que sur l'allure de ses variations avec le potentiel. De plus, les métaux solides présentent habituellement une surface non uniforme : elle est parsemée de micropores, de petites fissures, de défauts dans le réseau cristallin parfait (dislocations), etc. C'est pour cette raison qu'on ne peut pas toujours identifier le potentiel du minimum de capacité différentielle d'un métal solide avec son potentiel de charge zéro. Les données les plus sûres ont été obtenues avec des métaux mous tels que le plomb, le zinc, le cadmium et le thallium dont la surface est par ses propriétés la plus proche de la surface de mercure.

Méthode d'adsorption ionique. La méthode consiste à déterminer le signe de la charge des ions qui s'adsorbent de préférence du sein de la solution à la surface de métal pour une valeur donnée du potentiel. Sur une surface chargée positivement s'adsorbent principalement les anions et sur une surface chargée négativement, les cations. Si l'on modifie le potentiel en le faisant varier dans un sens fixé, le point où l'on passe d'une adsorption excédentaire en anions à une adsorption excédentaire en cations (ou le contraire), correspondra au potentiel de la surface non chargée. L'adsorption excédentaire en cations (ou en anions) peut être établie soit analytiquement (en déterminant la composition de la solution correspondante), soit à l'aide d'isotopes radioactifs. La méthode d'adsorption ionique est pratiquée avec succès dans le cas des métaux à surface développée (platine platiné) et du charbon.

Méthode de l'angle de raccordement. La méthode a été proposée par Moller et perfectionnée par Froumkine, Kabanov et d'autres.

A la surface d'un métal plongé dans une solution on dépose une petite bulle de gaz ou une gouttelette d'un liquide non miscible avec l'eau, puis on applique une polarisation et on suit le changement d'angle de raccordement ϑ à la limite de séparation des trois phases (fig. 37). La condition d'équilibre, comme on le voit sur la figure 37, s'écrit

$$\sigma_{1V} = \sigma_{L1} + \sigma_{VL} \cos \vartheta,$$

où σ est la tension superficielle entre deux phases. Après transformation on a :

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{1V} - \sigma_{L1}}{\sigma_{VL}}. \tag{10.63}$$

La courbe représentant l'angle de raccordement ϑ en fonction du potentiel ε ressemble à une courbe électrocapillaire ; son maximum

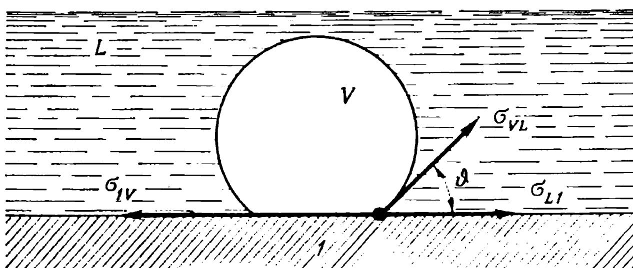


Fig. 37. Relation entre l'angle de raccordement ϑ et la tension superficielle pour les systèmes solution-métal σ_{L1}, métal-gaz σ_{1V} et gaz-solution σ_{VL}.

correspond au potentiel de la surface non chargée. Une telle forme de la courbe ϑ-ε s'explique vraisemblablement par le fait que σ_{VL} ne dépend pas du potentiel, que σ_{1V} varie très faiblement avec le potentiel et qu'il faut donc attribuer à σ_{L1} toutes les variations de l'angle de raccordement. La précision atteinte par cette méthode est plus faible que celle de la méthode de l'électromètre capillaire. On peut cependant l'utiliser pour déterminer les points de charge zéro des métaux à surface polie.

Fischer et Morlos ont appliqué (1970) une variante de cette méthode, fondée sur la relation entre l'angle de raccordement ϑ et la hauteur d'ascension capillaire h sur une plaque métallique:

$$\sin \vartheta = \rho g h^2 / 2\sigma,$$

où ρ = la densité du liquide
g = l'accélération de la pesanteur
σ = la tension superficielle.

Les expériences faites sur une plaque d'or amalgamée ont montré que le minimum de la courbe hauteur d'ascension du liquide-potentiel de la plaque est proche du potentiel de la surface non chargée, trouvé dans la solution correspondante. La variation du minimum avec la composition de la solution est en accord avec les données des mesures électrocapillaires.

Méthode de la dureté superficielle. La méthode a été proposée par Rébinder et Venstrem (1945-1949). Elle consiste à déterminer le décrément d'amortissement des oscillations d'un pendule qui affleure la surface du métal (à travers une goutte de solution), en fonction de la différence de potentiel métal-solution. Le décrément d'amortissement des oscillations est lié à la déformation de la couche superficielle et à la pénétration du pendule dans l'épaisseur du métal. Plus grande est l'énergie libre de l'interface métal-solution, plus grand est le travail nécessaire à la création d'une nouvelle surface et plus lentement se produit la déformation de la couche superficielle; par conséquent, un amortissement relatif identique des oscillations du pendule surviendra plus tard. Le maximum de dureté superficielle correspond au maximum d'énergie superficielle, tous deux doivent s'observer au potentiel de la surface non chargée. La méthode de Rébinder-Venstrem a été modifiée par Bockris et Parry-Jones (1953) qui ont proposé de déterminer la position du potentiel de la surface non chargée d'après celle du minimum de frottement superficiel. La détermination des points de charge zéro à l'aide de ces deux méthodes exige une habileté expérimentale considérable, ce qui limite leur utilisation pratique.

Méthode de la frontière vibrante. Le principe de cette méthode proposée par Watanabe (1963) consiste à obliger la surface d'un métal liquide, chargée à un potentiel défini, de vibrer dans la solution étudiée, à l'aide d'un vibreur mécanique quelconque. L'aire de l'interface métal-solution se modifie à une fréquence déterminée et la double couche électrique engendre à l'interface un courant alternatif de charge-décharge. Au potentiel de la surface non chargée, l'amplitude du courant alternatif engendré sera minimale (à la limite, nulle). La méthode a l'inconvénient de lier les mesures au passage d'un courant à travers le système. Il en résulte une diminution de sa sensibilité, particulièrement lorsqu'on passe aux solutions diluées, à cause de la chute de tension due à la résistance de la solution.

Mintz et ses collaborateurs ont amélioré (1967) la sensibilité de la méthode en insérant dans le circuit du passage du courant charge-décharge, une résistance limitatrice de courant. Cela a permis d'effectuer des mesures dans des solutions plus diluées.

Y. Guérassimenko, M. Guérassimenko et L. Antropov ont décrit (1971) une variante modifiée de la méthode dans laquelle la double couche électrique à la surface du métal qui vibre engendre non un courant alternatif mais une tension alternative de même caractéristique d'onde que la vibration mécanique. L'amplitude de cette tension dépend du potentiel imposé au métal, et au fur et à mesure qu'il s'approche du potentiel de la surface non chargée, elle tend vers zéro. Cette variante de la méthode permet d'effectuer des mesures avec une précision suffisante dans des solutions d'électrolytes extrêmement diluées.

Autres méthodes expérimentales de détermination du potentiel de la surface non chargée. Les valeurs des potentiels de la charge zéro des métaux peuvent aussi être obtenues à l'aide de plusieurs autres méthodes. L'une d'elles s'inspire du fait que dans certaines conditions la valeur zéro du potentiel électrocinétique correspond à la surface non chargée du métal. On identifie la valeur du potentiel d'électrode pour lequel la vitesse d'électrophorèse (ou d'électro-osmose) est nulle, à celle du potentiel de la surface non chargée. On met aussi à profit le phénomène de déviation d'un fil fin sous l'action d'un champ électrique. On identifie le potentiel de la surface non chargée à la valeur du potentiel du fil pour lequel le fil cesse de dévier. On peut encore obtenir une valeur approchée de ce potentiel à partir de données concernant l'influence des sels sur la cinétique du dégagement cathodique d'hydrogène. Une nouvelle méthode de détermination de ce potentiel a été proposée par Dériaguine, Kabanov et Birintseva (1960). Dans ce cas, on détermine la position de ce potentiel en mesurant les forces de répulsion qui apparaissent lorsqu'on approche deux fils métalliques polarisés identiquement (*méthode des fils croisés*). Le potentiel pour lequel la force de répulsion est minimale est considéré comme le potentiel de la surface non chargée.

Une méthode intéressante a été mise au point par Hochstein. Le principe de la méthode consiste en ce qui suit. L'électrode, qui est en contact avec la solution, est fixée à un quartz piézo-électrique; puis, à une fréquence et une vitesse déterminées, on impose à l'électrode un potentiel qui parcourt un domaine d'environ deux volts. L'amplitude des variations du potentiel reste inchangée, quelle que soit la valeur moyenne de celui-ci. A l'interface électrode-solution apparaissent alors des oscillations de tension superficielle, enregistrables par le quartz piézo-électrique. Comme on peut le voir sur les courbes électrocapillaires, une amplitude constante des oscillations du potentiel provoque des oscillations de tension superficielle de différentes amplitudes. De plus, à mesure que le potentiel de l'électrode s'approche du maximum de la courbe électrocapillaire où la tension superficielle ne dépend presque pas du potentiel (pour des

variations suffisamment petites de celui-ci), les oscillations de tension superficielle diminuent sensiblement. Le minimum de la courbe amplitude de la tension superficielle-potentiel (pour une amplitude donnée de celui-ci) doit pour cette raison correspondre au potentiel de la charge zéro de l'électrode. Les données expérimentales obtenues par Hochstein confirment cette supposition.

Les valeurs des potentiels de la surface non chargée, déterminées dans des solutions aqueuses par les méthodes décrites et aussi par quelques autres méthodes, sont mentionnées au *Tableau 40*. Pour l'emploi de ces tables de valeurs, il faut se rappeler que la précision atteinte dépend dans une large mesure de la méthode employée pour déterminer les points de charge zéro. Les résultats les plus précis ont été obtenus par les méthodes de l'électromètre capillaire et de l'électrode à gouttes de mercure. Les points de charge zéro des métaux (excepté du mercure) trouvés au moyen des différentes méthodes coïncident entre eux à 0,1 V près dans le meilleur des cas.

On a rassemblé dans le *Tableau 41* les valeurs de points de charge zéro dans les chlorures fondus, obtenues par Karpatchev, Oukché, Délimarski et leurs collaborateurs.

Faute d'une échelle unique pour les potentiels d'électrode, valable pour les solutions aqueuses et les sels fondus, il est impossible de comparer directement les points de charge zéro en solution et en sels fondus. Il est néanmoins possible de les comparer si l'on postule que pour un métal quelconque le point de charge zéro en solution et en sels fondus possède la même valeur. La comparaison a donc été effectuée sur la base de l'hypothèse de l'égalité des points de charge zéro du mercure en solution et en sels fondus. Le mercure a été choisi parce qu'il est liquide aussi bien au contact des solutions aqueuses qu'au contact des sels fondus. D'autre part, son point de charge zéro en solution aqueuse a été déterminé avec la plus grande précision. Si l'on considère maintenant l'ensemble des données expérimentales, il apparaît que les points de charge zéro en chlorures fondus, mesurés à 700 °C par rapport à une électrode de référence $Pb|PbCl_2$ (2,5 % en masse) | KCl, NaCl (1 : 1), diffèrent de leur valeur correspondante en solutions aqueuses de —0,1 V environ. Selon Délimarski, pour effectuer la conversion des points de charge zéro, mesurés en sels fondus par rapport à une électrode d'argent, en leurs équivalents en solution aqueuse, rapportés à l'électrode normale (standard) à hydrogène, il faut ajouter 0,6 V. Ainsi, les points de charge zéro des métaux dans l'eau et dans les sels fondus, c.-à-d. dans deux solvants différents, diffèrent d'une certaine constante.

Calcul théorique des points de charge zéro. Pour tous les métaux (excepté le mercure) on n'est pas suffisamment sûr du fait que les valeurs mentionnées au *Tableau 40* sont effectivement les points de charge zéro des métaux correspondants, et non des potentiels de la

Tableau 40

Valeurs expérimentales des points de charge zéro de quelques métaux dans les solutions aqueuses

(dans l'échelle d'hydrogène)

Métal	Solution	ε_N, V
Ag	0,1 N KCl	—0,80
Ag	0,002 N $AgNO_3$	—0,70
Ag	1 N KNO_3+$AgNO_3$ dilué	—0,02
Ag	1 N KNO_3+$AgNO_3$ dilué	+0,05
Al	0,01 N KCl	—0,52
Au	0,1 N KCl	—0,1
Au	Solutions diluées d'électrolytes	+0,05
Bi	0,01 N KCl+0,01 N H_2SO_4	—0,40
Bi	0,01 N HCl	—0,36
C (graphite)	0,05 N NaCl	—0,07
C (charbon activé)	1 N Na_2SO_4+1 N H_2SO_4	—0,03
Cd	0,005 N KCl	—0,89
Cd	Solutions diluées d'électrolytes	—0,71
Co	H_2SO_4, Na_2SO_4+NaOH pH 1 à 6	—0,3 à —0,5
Cr	0,01 N NaOH	—0,45
Cu	Solutions acidifiées de sels	—0,26
Cu	0,01 N KCl	+0,07
Fe	0,001 N H_2SO_4	—0,37
Fe	Solutions d'acides	±0,00
Ga	1 N KCl+0,01 N HCl	—0,97
Ga	1 N KCl+0,1 N HCl	—0,62
Hg	Solutions diluées d'électrolytes	—0,19±0,003
Na (Hg) 1 atome-g de Na par 1 l d'amalgame	0,1 N LiCl+0,1 N NaOH	—1,9
Ni	0,001 N H_2SO_4	—0,06
Ni	H_2SO_4, Na_2SO_4+NaOH (pH 1 à 6)	+0,2 à +0,35
Pb	0,01 N HCl	—0,75
Pb	1 N Na_2SO_4	—0,56
Pt	0,001 N H_2SO_4	+0,2
Pt	1 N Na_2SO_4	+0,28
Sb	1 N Na_2SO_4	—0,20
Sb	0,002 N NaF	—0,14
Sn	0,01 N KCl	—0,38
Sn	0,1 N Na_2SO_4, 0,01 N H_2SO_4	—0,24
Tl	1 N HBr	—0,85
Tl	0,001 N KCl	—0,78
Tl	0,1 N Na_2SO_4	—0,68
Zn	1 N Na_2SO_4	—0,62

Remarques. 1° Les valeurs mentionnées de ε_N ne peuvent être appelées points de charge zéro que par convention ; dans la majorité écrasante des cas, elles correspondent aux potentiels de la surface non chargée $\varepsilon_{q=0}$.

2° Dans le *Tableau* ne figurent pas les valeurs de ε_N qui sont manifestement à rejeter.

Tableau 41

Valeurs expérimentales des points de charge zéro en sels fondus

Métal	Mélange de sels fondus	t, °C	Méthode	e_N, V
Ag*	Eutectique KCl+LiCl	550	Electromètre capillaire	−0,50
Ag*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,49
Ag**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,80
Al*	Eutectique KCl+LiCl	750	Electromètre capillaire	−0,50
Al*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−1,09
Be**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−1,66
Bi*	Eutectique KCl+LiCl	450	Electromètre capillaire	−0,50
Bi*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,32
Bi*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,29
C*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	+0,60
Cd*	Eutectique KCl+LiCl	450	Electromètre capillaire	−0,83
Cd*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,80
Co**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,90
Cr**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−1,14
Cu**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,99
Fe**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,98
Ga*	Eutectique KCl+LiCl	450	Electromètre capillaire	−0,60
Ga*	KCl+LiCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,65
Hg*	Eutectique KCl+LiCl	420	Electromètre capillaire	−0,30
In*	Eutectique KCl+LiCl	450	*Idem*	−0,72
In*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,82
Mn**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−1,70
Mo*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,50
Ni**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,71
Pb*	Eutectique KCl+LiCl	450	Electromètre capillaire	−0,67
Pb*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,55
Pb*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,55
Pt*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	+0,20
Sb*	Eutectique KCl+LiCl	750	Electromètre capillaire	−0,10
Sb*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,17
Sb*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,17
Sn*	Eutectique KCl+LiCl	450	Electromètre capillaire	−0,53
Sn*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,32
Sn*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,30
Ta**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,55
Ti**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−1,35
Tl*	Eutectique KCl+LiCl	420	Electromètre capillaire	−0,84
Tl*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	*Idem*	−0,87
Tl*	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−0,87
Zn*	Eutectique KCl+LiCl	450	Electromètre capillaire	−0,75
Zr**	KCl+NaCl (1 : 1)	700	Capacité différentielle	−1,16

Références. * Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Pb | $PbCl_2$ (2,5% en masse) | KCl, NaCl (1 : 1).

** Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag | AgCl (10% en masse) | KCl, NaCl (1 : 1).

surface non chargée. Cette incertitude est liée au fait que des ions, ne manifestant pas de tensio-activité à l'interface mercure-eau, sont susceptibles de s'adsorber spécifiquement à la surface d'autres métaux. C'est pourquoi des électrolytes pour lesquels avec l'électrode de mercure sont respectées les conditions permettant d'obtenir un potentiel de la surface non chargée coïncidant avec le potentiel de charge zéro du mercure (ou très proche de celui-ci) dans un solvant donné, peuvent s'avérer tensio-actifs pour d'autres métaux et les potentiels de la surface non chargée déterminés expérimentalement seront différents des points de charge zéro. De plus, comme on le voit dans le *Tableau 40*, les mesures ont été très souvent effectuées dans des solutions de concentrations assez élevées et contenant des ions tensio-actifs, même dans le cas du mercure. De nos jours, on manque de données expérimentales suffisamment sûres, en ce qui concerne les potentiels de charge zéro de la grande majorité des métaux. Pour toutes les raisons qui précèdent, il est très intéressant d'essayer de calculer les points de charge zéro des métaux. Les bases d'un tel calcul ont été jetées par Froumkine. Il a supposé que la différence des points de charge zéro de deux métaux doit être à peu près égale à la différence de leurs potentiels Volta :

$$_1\varepsilon_N - {_2\varepsilon_N} = \psi_{1,2} = \frac{\omega_1^{e^-} - \omega_2^{e^-}}{F}. \qquad (10.64)$$

L'équation (10.64) a été vérifiée qualitativement par les travaux expérimentaux de Karpatchev et de ses collaborateurs, travaux qui avaient pour objet les points de charge zéro des métaux fondus. Toutes les méthodes de calcul des points de charge zéro proposées (Vassénine, Antropov, Delahay et Rüetschi, Levin, Novakovski et Oukché, parmi d'autres) utilisent directement ou indirectement l'équation (10.64). Froumkine a souligné le caractère approché de cette équation et a énoncé une série de considérations sur les causes possibles d'un écart à la relation linéaire entre les points de charge zéro et les potentiels de contact. Les conditions de validité de l'équation (10.64) ont été examinées par Parsons et Antropov. Il est impossible de donner un fondement théorique à la nécessité de respecter ces conditions ; pour cette raison, la validité de l'équation (10.64) ainsi que celle des méthodes proposées pour le calcul des points de charge zéro ne peuvent être confirmées ou infirmées que par l'expérience.

On peut transformer l'équation (10.64) après l'avoir résolue par rapport au point de charge zéro du métal *1* :

$$_1\varepsilon_N = {_2\varepsilon_N} + \frac{\omega_1^{e^-} - \omega_2^{e^-}}{F}. \qquad (10.65)$$

Pour faire le calcul d'après l'équation (10.65), il faut choisir un métal *2* étalon, le meilleur étant le mercure puisque c'est pour lui

que la valeur du travail d'extraction électronique et le point de charge zéro sont connus avec l'incertitude la plus faible; ils sont respectivement de 4,52 eV et —0,19 V.

La substitution de ces valeurs de ${}_2\varepsilon_N$ et de $\omega_2^{e^-}$ dans (10.65) donne

$$ {}_{\mathrm{M}}\varepsilon_N = \frac{\omega_{\mathrm{M}}^{e^-}}{F} - 4{,}52 - 0{,}19 = \frac{\omega_{\mathrm{M}}^{e^-}}{F} - 4{,}71 \approx \frac{\omega_{\mathrm{M}}^{e^-}}{F} - 4{,}7. \quad (10.66) $$

L'équation (10.66) permet de calculer le point de charge zéro de tout métal dont on connaît le travail d'extraction électronique. La précision du calcul dépend, outre le bien-fondé des hypothèses de départ, de la précision de la mesure du travail d'extraction. La relation

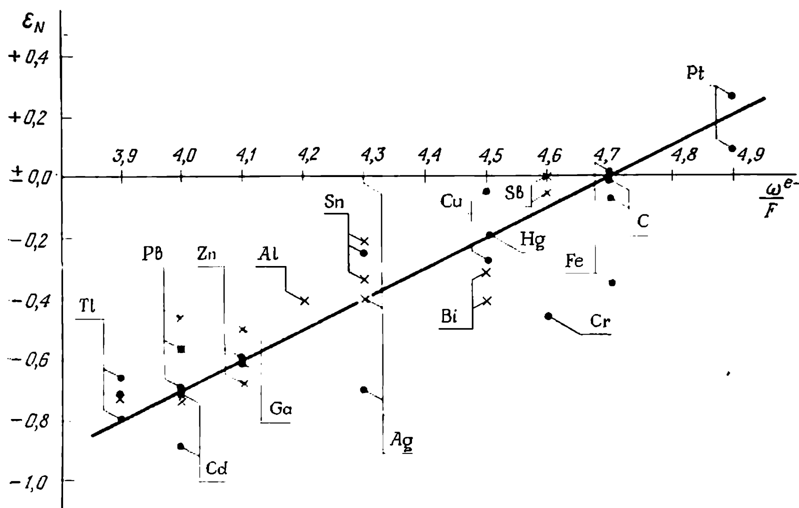


Fig. 38. Relation entre les points de charge zéro ε_N de métaux et les travau d'extraction électronique ω^{e-}:

—•— points de charge zéro dans les solutions; —×— points de charge zéro dans les masses fondues, calculés en admettant que pour le mercure

ε_N (solution) = ε_N (masse fondue) = —0,2 V

correspondant à l'équation (10.66) est représentée graphiquement par la figure 38 qui fait ressortir que la déviation des points expérimentaux par rapport à la droite théorique ne dépasse pas, dans la majorité des cas, l'erreur expérimentale. Ainsi, les points de charge zéro peuvent être calculés à partir de l'équation (10.66) avec une précision proche de celle que donne la plupart des mesures directes (±0,1 V).

Antropov a introduit la notion de *point théorique de charge zéro métal-solvant* ${}_{\mathrm{M/L}}\varepsilon_N^T$ qui est défini comme étant le cas particulier

du potentiel d'équilibre métal-solution, où les charges des surfaces libres du métal et de la solution sont égales entre elles et, par conséquent, où leurs potentiels externes ψ_M et ψ_L sont identiques:

$$|\psi_M = \psi_L|_{\varepsilon^T_N}. \quad (10.67)$$

Dans ces conditions, de l'équation générale du potentiel d'électrode équilibré dans l'échelle d'hydrogène,

$$_{M/L}\varepsilon^T_N = \frac{1}{zF}\left(z\omega^{e^-}_M + \omega^{M^{z+}}_M - \omega^{M^{z+}}_L + z\omega^{H^+}_L - \frac{z}{2} D_{H_2} - zI_{H^+}\right), \quad (10.68)$$

où ω = le travail d'extraction électronique
D_{H_2} = l'énergie de dissociation
I_{H^+} = l'énergie d'ionisation de l'hydrogène,
il découle que

$$_{M/L}\varepsilon^T_N = \frac{1}{zF}\left(z\omega^{e^-}_M + zA^{H^+}_{ch(L)} - zF\chi_L - \frac{z}{2} D_{H_2} - zI_{H^+}\right). \quad (10.69)$$

L'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène et l'énergie d'ionisation de ses atomes ne dépendent ni de la nature du métal ni de celle du solvant et sont de 4,22 et 13,60 eV respectivement. On a donc

$$_{M/L}\varepsilon^T_N = \frac{1}{zF}(z\omega^{e^-}_M + zA^{H^+}_{ch(L)} - zF\chi_L - 15{,}71). \quad (10.70)$$

On déduit de l'équation (10.70) que la différence entre les points de charge zéro de deux métaux M_1 et M_2 dans le même solvant L, c.-à-d. la grandeur

$$_{M_1/L}\varepsilon_N - {}_{M_2/L}\varepsilon_N = \frac{1}{F}(\omega^{e^-}_{M_1} - \omega^{e^-}_{M_2}) = \Delta\psi_{M_1M_2}, \quad (10.71)$$

est égale à la différence des travaux d'extraction électronique de ces métaux et ne dépend pas de la nature du solvant. L'équation (10.71) coïncide avec la formule de Froumkine (10.64) qui de cette façon est relative aux points de charge zéro et non aux potentiels de la surface non chargée, et est justifiée soit pour $|\psi_M = \psi_L|_{\varepsilon_N}$, soit pour $|\psi_M - \psi_L|_{\varepsilon_N}$ = const. De (10.70) on peut également déduire que le point de charge zéro d'un métal M dans deux solvants L_1 et L_2 ne dépend pas de la nature du métal. En effet,

$$_{M/L_1}\varepsilon_N - {}_{M/L_2}\varepsilon_N = \frac{1}{F}(A^{H^+}_{r(L_1)} - A^{H^+}_{r(L_2)}) = \Delta\psi_{L_1L_2}, \quad (10.72)$$

c.-à-d. que la différence des points de charge zéro d'un même métal dans deux solvants correspond au potentiel Volta entre ces deux solvants.

A cause du manque de données expérimentales, le calcul des points de charge zéro à l'aide de l'équation (10.70) ne peut être effectué que pour les solutions aqueuses. Dans ce cas, en accord avec Izmaïlov,

ainsi qu'avec Conway, $A^{H_2O}_{ch(H^+)} = 258$ kcal/ion-g ou 11,19 eV/ion-g et partant

$$_{M/H_2O}\varepsilon_N^T = \frac{1}{F}\,\omega_M^{e^-} - \chi_{H_2O} - 4{,}52. \qquad (10.73)$$

La valeur du potentiel de surface à l'interface eau-air se chiffre, sur la base des données indirectes d'Izmaïlov, à 0,17 V; selon Froumkine, elle doit être située entre 0,1 et 0,2 V, en fait plus proche de 0,2 V. Si l'on utilise la valeur donnée par Izmaïlov, c.-à-d. $\chi_{H_2O} = 0{,}17$ V, on aura:

$$_{M/H_2O}\varepsilon_N^T = \frac{1}{F}\,\omega_M^{e^-} - 4{,}52 - 0{,}17 = \frac{\omega_M^{e^-}}{F} - 4{,}69 \simeq \frac{\omega_M^{e^-}}{F} - 4{,}7, \qquad (10.74)$$

ce qui coïncide avec l'équation (10.66).

A l'heure actuelle, on n'est pas suffisamment certain que les points de charge zéro calculables théoriquement sur la base de l'hypothèse (10.69) correspondent, par leur sens physique et leur valeur

Tableau 42

Comparaison des valeurs expérimentales les plus probables des points de charge zéro des métaux en solution aqueuse et en sels fondus (convertis en leurs équivalents en solution aqueuse et exprimés dans l'échelle d'hydrogène), avec les points de charge zéro calculés d'après l'équation (10.74)

Métal	Valeurs expérimentales de ε_N les plus certaines selon Trassati (1971)	Valeurs expérimentales des points de charge zéro ε_N en sels fondus selon Karpatchev, Oukché, Délimarski (1936-1969)	Valeurs calculées de ε_N^T selon Antropov (1965)	Valeurs de ω^{e^-} utilisées pour le calcul de ε_N^T
Ag	—0,44	—0,3 à —0,4	—0,4	—4,3
Al	—0,52	—0,4 à —1,0	—0,5	4,2
Cd	—0,72	—0,7 à —0,73	—0,7	4,0
Co	—0,45	—0,3	—0,3	4,4
Cu	+0,09	—0,4	—0,20	4,5
Fe	—0,35	—0,4	—0,40	4,3
Fe			±0,00	4,7
Ga	—0,69	—0,5 à —0,55	—0,60	4,1
Hg	—0,19	—0,20	—0,18	4,52
In	—0,65	—0,6 à —0,7	—0,70	4,0
Ni	—0,30	—0,12	—0,20	4,5
Pb	—0,62	—0,45 à —0,50	—0,70	4,0
Pt	+0,02	+0,10	±0,20	4,9
Sb	—0,14	±0,0 à —0,1	—0,10	4,6
Sn	—0,4	—0,2 à —0,4	—0,4	4,3
Ti	—1,05	—0,75	—0,70	4,0
Tl	—0,75	—0,80	—0,80	3,9
Zn	—0,63	—0,65	—0,50	4,2

numérique, aux points de charge zéro expérimentaux *. Néanmoins, le fait que les équations (10.66) et (10.71) dans lesquelles différentes données numériques de départ ont été utilisées, soient identiques, peut difficilement être considéré comme un hasard. L'équation (10.72) incite à conclure que la différence des points de charge zéro ne dépend pas de la nature du solvant, ce qui est en accord avec les données obtenues jusqu'à présent sur les points de charge zéro en solution aqueuse et en sels fondus. Il convient enfin de remarquer que l'équation (10.70) peut être utilisée pour déterminer la valeur du potentiel de surface χ_L et en particulier la valeur de χ_{H_2O} qui, comme on l'obtient en substituant les valeurs de ε_N et de ω^{e^-} pour le mercure dans l'équation (10.73), doit être égale à 0,19 V. Cette valeur de χ_{H_2O} s'écarte peu de la valeur la plus probable du potentiel de surface à l'interface eau-vide, trouvée par d'autres méthodes.

La comparaison des valeurs expérimentales les plus sûres des points de charge zéro avec les valeurs calculées est donnée au *Tableau 42*, où sont également portés les points de charge zéro en sels fondus, corrigés pour être comparables à ceux de l'eau. Il découle du *Tableau 42* que l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales ne dépasse habituellement pas 0,1 V, chiffre qui est situé dans les limites des erreurs des mesures expérimentales de ε_N et ω^{e^-}.

---

* La supposition $|\psi_M = \psi_L|_{\varepsilon_N}$ revient à l'hypothèse qu'au point de charge zéro les potentiels de surface ne sont pas modifiés lors de la mise en contact des phases ou bien que leurs variations se compensent. L'équation (10.63) doit pour cette raison être considérée comme une première approximation seulement.

CHAPITRE XI

STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE À L'INTERFACE ÉLECTRODE-SOLUTION D'ÉLECTROLYTE

Au cours de recherches sur les phénomènes électrocinétiques et électrocapillaires on a établi certains principes qui se justifient dans l'expérience. La théorie de la structure de la double couche électrique métal-électrolyte doit servir de base pour leur interprétation. Ces mêmes données expérimentales peuvent servir de critère de validité quand il s'agit de vérifier un concept quelconque relatif à la structure de la double couche électrique. Les résultats les plus importants, obtenus lors de l'étude des phénomènes électrocinétiques et électrocapillaires, peuvent être résumés de la manière suivante.

1° Outre la différence de potentiel totale apparaissant à l'interface métal-électrolyte g_{ML} et entrant, à titre de terme dépendant de la concentration, dans la valeur du potentiel d'électrode ε_{ML}, il existe le potentiel électrocinétique (ou potentiel ζ) qui ne coïncide pas avec la différence de potentiel totale.

Le potentiel ζ est normalement inférieur en valeur absolue au potentiel g_{ML} et au potentiel ε_{ML} et la relation entre le potentiel ζ et la composition de la solution s'avère plus complexe. Au fur et à mesure qu'augmente la concentration de l'électrolyte, le potentiel ζ va décroissant dans la majorité des cas et tend vers zéro (à moins que la solution ne contienne des ions tensio-actifs). Une modification de la concentration de la solution est susceptible de provoquer le changement de signe du potentiel ζ, bien que le signe du potentiel ε reste le même. Ce changement de signe du potentiel ζ et le rechargement de la surface de métal qui lui correspond sont observés en présence d'ions tensio-actifs et polyvalents.

2° La capacité différentielle, calculée à partir des courbes électrocapillaires ou mesurée directement, dépend du potentiel d'électrode. Elle a une valeur minimale dans le domaine des potentiels voisins du potentiel de la surface non chargée du mercure dans une solution donnée. Pour les solutions ne contenant pas de corps tensio-actifs, la valeur de la capacité correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire décroît régulièrement au fur et à mesure de la dilution de la solution. Sur la branche négative (descendante) de la courbe

électrocapillaire la capacité est généralement moindre que sur la branche positive (ascendante), et dans les solutions de nombreux électrolytes elle varie peu avec la valeur du potentiel, étant comprise entre 15 et 30 $\mu F/cm^2$.

Plusieurs tentatives ont été faites en vue d'élaborer des théories conformes à la réalité sur la structure de la double couche électrique à l'interface métal-solution, celles d'entre elles qui méritent le plus d'être retenues, sont envisagées ci-dessous.

11.1. Théorie de la double couche simulant le condensateur plan

La première théorie quantitative de la structure de la double couche électrique à l'interface métal-solution est habituellement attribuée à Helmholtz. Selon lui (1853), la double couche électrique peut être assimilée au condensateur plan, dont l'une des armatures coïncide avec le plan passant par les charges de surface dans le métal,

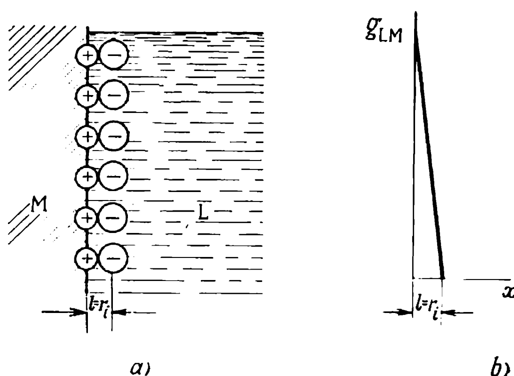


Fig. 39. Modèle de la double couche électrique d'après Helmholtz: *a* — tableau moléculaire; *b* — variation du potentiel avec la distance entre la surface métallique et l'intérieur de la solution

et l'autre, avec le plan passant par les centres de la pesanteur des charges des ions présents en solution mais attirés par les forces électrostatiques vers la surface du métal (fig. 39). L'épaisseur l de la double couche (c.-à-d. la distance entre les armatures du condensateur) est posée égale au rayon ionique r_i. Selon la loi d'électroneutralité, valable aussi pour les interfaces, le nombre des ions attirés vers la surface du métal doit être tel que les charges de ces ions viennent compenser les charges superficielles du métal, soit

$$q_M = -q_L, \tag{11.1}$$

si q_M et q_L sont les charges superficielles spécifiques (ou les densités de charge) du côté métal et du côté solution.

Il découle de l'équation connue pour le condensateur plan que la densité de charge sera directement proportionnelle à la différence de potentiel entre le métal et la solution, due à la double couche ionique:

$$q = Cg_{\mathrm{LM}(q)} \tag{11.2}$$

où C est la capacité de la double couche électrique.

La simulation de la double couche électrique répondant à ces conceptions simplificatrices fournit deux valeurs possibles du potentiel ζ. Si l'on suppose que toutes les charges présentes dans la solution peuvent se déplacer conjointement avec le liquide ou, en cas de déplacement d'un solide par rapport au liquide, ne pas être entraînées par le solide, le potentiel ζ coïncidera avec le potentiel ε et sa variation avec la concentration de l'électrolyte obéira à l'équation de Nernst. Si, au contraire, les charges présentes dans une solution où il y a déplacement relatif d'un liquide et d'un solide, ne sont liées qu'à ce dernier et se déplacent conjointement avec celui-ci, le potentiel ζ sera toujours égal à zéro. Aucune de ces conséquences découlant de la théorie de Helmholtz n'est en accord ni avec la relation établie par voie expérimentale entre le potentiel ε (ou g_{ML}) et le potentiel ζ, ni avec la relation, elle aussi expérimentale, entre le potentiel ζ et la concentration (si l'on fait abstraction de ce que le potentiel ζ peut être égal à zéro dans des solutions très concentrées d'électrolytes et pour une composition bien déterminée de la solution, correspondant au point isoélectrique). La théorie de Helmholtz n'explique pas non plus les causes de la modification de la charge à la surface du métal pour une valeur donnée du potentiel ε, phénomène observé en présence de corps tensio-actifs. En revanche, la théorie de la double couche simulant le condensateur plan permet d'obtenir des valeurs des capacités de la double couche qui s'accordent avec l'expérience, et en cas d'utilisation des valeurs expérimentales des capacités, une épaisseur de la double couche électrique qui soit plausible du point de vue physique. Pour une double couche dont les propriétés correspondent au condensateur plan on peut écrire

$$q = \frac{D}{4\pi l} g_{\mathrm{LM}(q)} \tag{11.3}$$

où

$$\frac{D}{4\pi l} = C \tag{11.4}$$

D étant égale à la constante diélectrique du milieu remplissant l'espace entre les armatures du condensateur.

Dans les solutions ne contenant point de corps tensio-actifs la capacité de l'électrode à mercure sur la branche négative (descendante) de la courbe électrocapillaire se chiffre en moyenne à 20 μF/cm^2.

Etant donné que

$$1 \text{ faraday} = \frac{1 \text{ coulomb} \cdot 3 \cdot 10^9}{1 \text{ volt} \frac{1}{300}} =$$

$$= 9 \cdot 10^{11} \text{ unités électrostatiques (u.é.s) de capacité}$$

on a 1 $\mu F = 1 \cdot 10^{-6}$ F $= 9 \cdot 10^5$ u.é.s. et partant

$$\frac{l}{D} = \frac{1}{4\pi C} \approx 0{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Si l'on suppose que le solvant dans la double couche est à un état proche de la saturation diélectrique, la constante diélectrique pourra être considérée comme comprise entre 2 et 5. L'épaisseur de la double couche sera alors de l'ordre de 10^{-8} cm, ce qui correspond aux valeurs habituelles des rayons ioniques. De même, le remplacement de l dans l'équation (11.4) par la valeur du rayon ionique ($n \cdot 10^{-8}$ cm), à condition que D soit comprise entre 2 et 5, fournit des valeurs de la capacité de la double couche coïncidant avec les données expérimentales. Il n'est toutefois pas possible d'expliquer à l'aide de l'équation (11.3) la variation de capacité en fonction du potentiel et de la concentration des ions dans la solution, variation que l'on observe dans l'expérience. La théorie de Helmholtz n'est donc pas en mesure d'interpréter d'une manière satisfaisante les lois principales régissant la structure de la double couche et se manifestant dans les conditions d'expérience ; aussi ne saurait-on la considérer comme une théorie parfaite. Elle n'en conduit pas moins dans certains cas, surtout dans le domaine des solutions concentrées d'électrolytes, à des conclusions s'accordant avec l'expérience et, par voie de conséquence, elle donne dans une certaine mesure une représentation fidèle de la structure de la double couche électrique.

11.2. Théorie de la double couche diffuse

La théorie de Helmholtz ne prend pas en considération que les propriétés de la double couche électrique varient avec la concentration de l'électrolyte et avec la température de ce dernier. Gouy (1910) et Chapman (1913) ont essayé de remédier à ces inconvénients et de mettre la densité de charge dans la double couche en rapport avec la composition de la solution. Ils ont fait remarquer que l'hypothèse d'une disposition rigoureusement fixe des ions dans la double couche, adoptée dans la théorie de la double couche simulant le condensateur plan, est impossible en réalité, car, en plus des forces électrostatiques qui s'exercent entre le métal et les ions, ces derniers doivent subir l'action des forces d'agitation moléculaire thermique. La superposition de ces deux forces fait que les ions présents en solution doivent se répartir, par rapport à la surface du métal, de la manière propre aux phénomènes de diffusion, c.-à-d. avec une densité

de charge volumique décroissant au fur et à mesure que s'éloigne la surface, comme c'est le cas de l'atmosphère aérienne dont la densité décroît avec la hauteur. La structure de la double couche électrique étant telle, on ne saurait plus recourir à la formule valable pour le condensateur plan en vue d'exprimer le rapport entre le potentiel et la densité de charge. En vertu de la loi d'électroneutralité, on peut écrire

$$q_M = -q_L.$$

Si l'on veut définir la grandeur q_L en tant que fonction du potentiel, il sera nécessaire d'adopter certaines hypothèses au sujet du principe de variation de cette grandeur avec la distance qui sépare l'ion

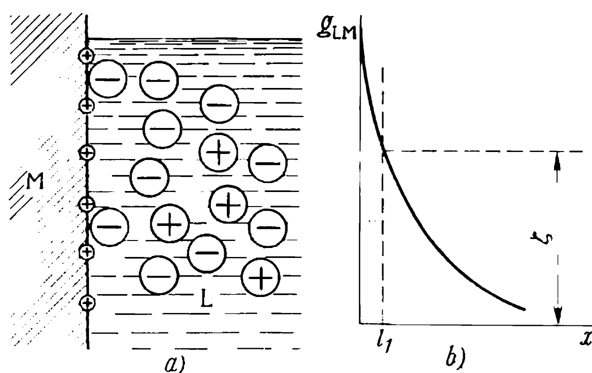


Fig. 40. Modèle de la double couche électrique d'après Gouy-Chapman: *a* — tableau moléculaire; *b* — variation du potentiel avec la distance entre la surface métallique et l'intérieur de la solution

de l'électrode. Gouy et Chapman considèrent que les ions peuvent être considérés comme des points matériels qui n'ont pas de volume propre mais possèdent une certaine charge, et que la répartition, sous l'effet d'un champ, d'une charge distribuée de façon uniforme à la surface de l'électrode obéit à la formule de Boltzmann (fig. 40). La grandeur q_L est alors déterminée par addition de toutes les charges excédentaires des ions (des ions positifs dans le cas d'une surface de métal chargée négativement, et des ions négatifs s'il s'agit d'une charge positive de cette dernière) présents dans une colonne de liquide perpendiculaire à la surface de l'électrode et ayant une aire de section de 1 cm^2.

La valeur de la charge superficielle spécifique du côté solution est également définie comme la densité de charge de l'atmosphère ionique, fournie par le calcul du coefficient d'activité des ions selon la première approximation de la théorie de Debye-Hückel *. Dans

* Les travaux de Gouy et Chapman ont été publiés plus tôt et ont grandement contribué à l'élaboration de la théorie de Debye-Hückel.

les deux cas, les équations originelles sont celles de Boltzmann et de Poisson. La détermination ne requiert qu'une seule coordonnée, à savoir la distance séparant le sein de la solution et la surface de de l'électrode. L'équation de Poisson (2.31) se simplifiera dans ce cas particulier et aboutira à

$$\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dl^2} = -\frac{4\pi}{D} q_L, \qquad (11.5)$$

de sorte que l'on peut écrire pour q_L

$$q_L = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left(e^{\frac{Fg_{LM(q)}}{2RT}} - e^{-\frac{Fg_{LM(q)}}{2RT}} \right). \qquad (11.6)$$

L'équation (11.6) se rapporte à un électrolyte binaire 1-1 totalement dissocié ($\alpha = 1$, $c_+ = c_- = c$), conforme aux lois valables pour les systèmes gazeux parfaits.

Dans la théorie de la double couche diffuse ne figure pas la notion de potentiel ζ et la valeur de celui-ci n'entre pas directement dans l'équation (11.6). Néanmoins, cette théorie s'accorde mieux que la théorie de Helmholtz avec les principes établis au cours de l'étude des phénomènes électrocinétiques. En effet, si l'on suppose qu'à partir d'une certaine distance, par exemple la distance l_1, les ions ne sont plus fortement liés à la surface de l'électrode lors du déplacement relatif des phases solide et liquide, on pourra identifier au potentiel ζ le potentiel correspondant à cette distance (v. fig. 40). Selon la théorie de Gouy-Chapman, et comme il découle aussi de l'analyse des phénomènes électrocinétiques, le potentiel ζ est bel et bien différent tant de la différence de potentiel totale g_{ML} que du potentiel d'électrode ε; en plus, $\zeta < g_{ML}$. Si la concentration de la solution augmente, on observe simultanément un accroissement de la densité de charge q_L. Les forces d'attraction entre la surface de métal et les ions ayant des charges de signe contraire vont alors croissant, tandis que le degré de diffusion et le potentiel ζ diminuent, ce qui est en parfait accord avec les données expérimentales. La théorie de Gouy-Chapman n'explique pas pour autant certains faits expérimentaux tels que le changement de signe du potentiel ζ et le rechargement de la surface de métal avec la variation de composition de la solution. Selon cette théorie, le signe du potentiel ζ doit toujours être le même que celui de la différence de potentiel totale à l'interface métal-solution.

Si l'on veut obtenir la valeur de la capacité de la double couche, il est nécessaire de différentier les deux membres de l'équation (11.6) par rapport au potentiel $g_{ML(q)}$ qui peut être remplacé, avec une certaine approximation, par le potentiel d'électrode dans l'échelle réduite.

La figure 41 confronte une courbe expérimentale obtenue par Grahame et représentant la variation de capacité de la double couche avec le potentiel φ pour une électrode à mercure plongée dans une solution aqueuse 0,001 N de NaF et une courbe calculée pour cette même solution d'après l'équation (11.6) après la dérivation de cette dernière par rapport au potentiel φ. Ni l'allure de la courbe théorique, ni les valeurs absolues des capacités ne coïncident avec les données expérimentales *. La divergence devient encore plus nette

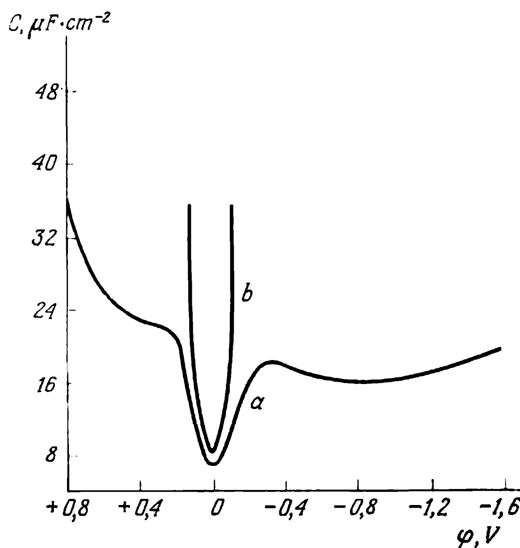


Fig. 41. Confrontation des courbes expérimentale (*a*) et théorique (*b*) de capacité différentielle (d'après Gouy-Chapman) pour NaF 0,001 N

s'il s'agit de solutions concentrées. Les valeurs calculées des capacités sont plusieurs fois supérieures aux valeurs expérimentales. C'est ainsi que les valeurs expérimentales de la capacité pour des solutions normales de NaF et de KCl, valeurs correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire, se chiffrent à 25,7 et 39,0 $\mu F/cm^2$ respectivement, alors que le calcul fournit 228,0 $\mu F/cm^2$. Une telle divergence est due au fait que la théorie de Gouy-Chapman fait abstraction du volume propre des ions qui sont identifiés aux points matériels ne possédant que des charges. La conséquence en est que rien n'empêche les ions, dans le modèle adopté, de s'approcher aussi près que possible de la surface de métal. Une partie

* Quelques coïncidences sont observées au voisinage du potentiel correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire où la double couche, en raison de la faible charge du métal, doit présenter le caractère diffus le plus prononcé.

de la double couche présente dans la solution peut se localiser, malgré son caractère diffus, dans une couche très mince dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon ionique. Il ressort de l'équation (11.4) que la capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la double couche. La possibilité de contraction de la couche diffuse jusqu'à une épaisseur moindre que les rayons ioniques explique les valeurs exagérées de la capacité. De cette manière, la théorie de Gouy-Chapman, quoique expliquant les phénomènes électrocinétiques mieux que ne le fait la théorie de Helmholtz, se montre moins satisfaisante du point de vue de sa mise en œuvre pour les calculs de précision de la capacité de la double couche.

11.3. Théorie de l'adsorption de la double couche

La théorie de Gouy-Chapman se justifie avec un maximum d'efficacité là où la théorie de Helmholtz s'avère inapplicable, et *vice versa*, cette dernière donne la meilleure convergence avec l'expérience dans les cas où la première fournit des résultats erronés. Il s'ensuit que la structure de la double couche électrique devra être traduite avec le plus de fidélité par une sorte de combinaison des modèles proposés par Helmholtz, d'une part, et par Gouy et Chapman, d'autre part. Cette hypothèse a été énoncée par Stern (1924), elle est à la base de sa théorie de l'adsorption de la double couche électrique. Stern supposa qu'une certaine partie des ions sont retenus au voisinage de l'interface métal-électrolyte pour former une épaisseur de la double couche, à peu près égale au rayon moyen des ions donnés par l'électrolyte *. Les autres ions entrant dans la composition de la double couche se répartissent de façon diffuse, la densité de leur charge diminuant progressivement. En ce qui concerne la partie diffuse de la double couche, Stern, de même que Gouy, a négligé la taille propre des ions. En outre, Stern a énoncé l'hypothèse que dans la partie dense de la double couche les ions sont retenus, non seulement par les forces électrostatiques, mais aussi par les forces d'adsorption spécifique, c.-à-d. grâce à des forces d'origine non coulombienne. C'est pourquoi dans les solutions contenant des ions tensio-actifs leur nombre dans la double couche de Helmholtz peut ne pas être équivalent à la charge de la surface de métal et dépasser cette charge d'une certaine quantité dépendant des propriétés des ions et de la charge du métal. Il faut donc, selon Stern, savoir distinguer deux modèles de la double couche électrique, dont l'un intéresse les solutions d'électrolytes tensio-actifs et l'autre se

---

* Ici Stern développa l'idée émise par Debye et Hückel dans la deuxième approximation de leur théorie. Ainsi, les progrès de la théorie des solutions ont contribué à leur tour à la mise au point de la théorie de la double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte.

rapporte aux solutions contenant des ions à adsorption spécifique (fig. 42).

Dans la théorie de l'adsorption l'égalité

$$-q_M = q_L$$

reste valable, mais, à la différence des modèles envisagés, la densité de charge q_L du côté solution est constituée de deux parties: la

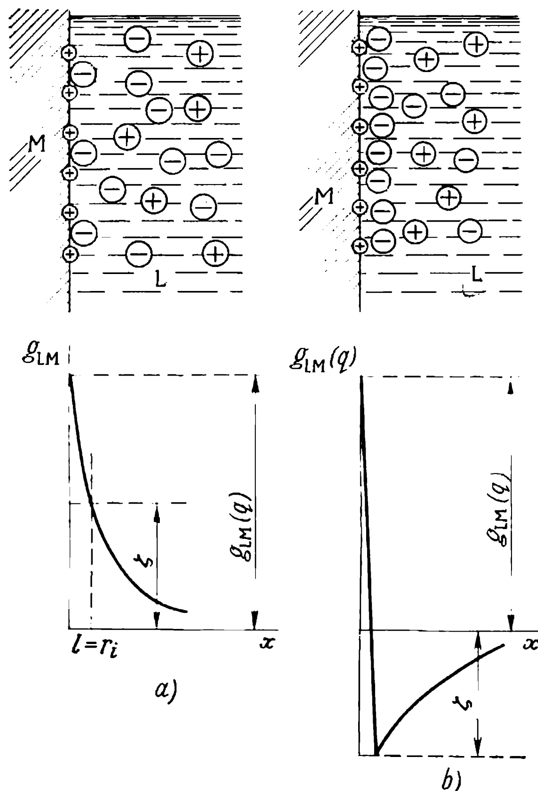


Fig. 42. Modèle de la double couche électrique d'après Stern: tableau moléculaire (en haut) et variation du potentiel avec la distance qui sépare la région considérée et la surface métallique (en bas) pour les solutions d'électrolytes tensio-inactifs (*a*) et pour les solutions contenant des anions tensio-actifs (*b*)

densité de charge dans la couche de Helmholtz q_H et la densité de charge dans la couche diffuse q_d

$$q_L = q_H + q_d = -q_M. \tag{11.7}$$

La valeur de q_L peut être déterminée d'après la formule

$$q_L = \frac{D}{4\pi r_i}(g_{ML(q)} - \zeta), \tag{11.8}$$

qui se distingue de l'équation (11.3) de la théorie de Helmholtz en ceci qu'au lieu de la différence de potentiel $g_{ML(q)}$ elle comporte la chute de potentiel dans la partie dense de la double couche.

Si l'on admet qu'à partir d'une distance r_i les charges dans la double couche se répartissent de façon diffuse, on pourra écrire l'équation suivante pour la grandeur q_d :

$$q_d = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\left(e^{\frac{F\zeta}{2RT}} - e^{-\frac{F\zeta}{2RT}}\right). \qquad (11.9)$$

A la différence de la théorie de Gouy-Chapman, la valeur de q_d dans l'expression (11.9) dépend non de la différence de potentiel totale métal-solution mais de la partie de celui-ci qui revient à la chute de potentiel dans le domaine diffus de la double couche. Afin de pouvoir trouver la valeur de q_H, Stern a supposé que l'énergie d'un ion à la surface de métal et en solution n'est point identique. Elle diffère d'une quantité qui se trouve composée du travail électrique de transfert de l'ion du sein de la solution vers la couche de Helmholtz $\pm F\zeta$ et de l'énergie d'adsorption de l'ion Φ. En avançant les considérations qui avaient été mises à profit lors de la déduction bien connue de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Stern a abouti à l'équation suivante:

$$q_H = F\Gamma_{max}\left(\frac{1}{1+\frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_- - F\zeta}{RT}}} - \frac{1}{1+\frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_+ + F\zeta}{RT}}}\right), \qquad (11.10)$$

où Γ_{max} est le nombre maximal des ions susceptibles d'être adsorbés sur une unité de surface; Φ_- et Φ_+ sont respectivement les énergies d'adsorption des anions et des cations de l'électrolyte.

Après avoir réuni les expressions (11.8), (11.9) et (11.10), Stern a obtenu une équation générale (*équation de Stern*) pour le cas des électrolytes mono-monovalents:

$$\overbrace{\frac{D}{4\pi r_i}(g_{ML(q)} - \zeta)}^{q_L} = \overbrace{F\Gamma_{max}\left(\frac{1}{1+\frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_- - F\zeta}{RT}}} - \frac{1}{1+\frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_+ + F\zeta}{RT}}}\right)}^{q_H} +$$

$$+ \underbrace{\sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\left(e^{\frac{F\zeta}{2RT}} - e^{-\frac{F\zeta}{2RT}}\right)}_{q_d}. \qquad (11.11)$$

La théorie de Stern permet de définir la valeur du potentiel ζ comme la chute de potentiel au-delà de la double couche de Helmholtz, autrement dit comme la chute de potentiel dans la partie

diffuse de la double couche, où la forte liaison entre la surface de métal et les ions ne s'exerce plus *. Si l'on s'en tient à cette définition, le potentiel ζ ne doit pas coïncider avec le potentiel $g_{\mathrm{ML}(q)}$ ni avec celui de Nernst, ce qui est effectivement observé dans l'expérience. Il ressort du modèle représenté par la figure 42 que dans les solutions d'électrolytes tensio-actifs le potentiel ζ, non seulement ne coïncide pas avec la différence de potentiel totale, mais peut avoir un signe contraire à cette dernière. De cette manière, la théorie de Stern a pu, à la différence des théories de Helmholtz et de Gouy-Chapman, expliquer le rechargement de la surface d'un solide et le changement de signe du potentiel électrique, phénomènes observés dans l'expérience.

Il découle de l'équation (11.11) qu'à $c \to 0$ le second membre de cette équation doit tendre vers zéro et partant

$$g_{\mathrm{LM}(q)c \to 0} \to \zeta,$$

c.-à-d. qu'à une concentration infiniment petite toutes les charges en solution sont réparties de façon diffuse et la structure de la double couche électrique est décrite par la théorie de Gouy-Chapman. Par contre, avec l'augmentation de la concentration le degré de diffusion diminue, puisque q_{H} croît proportionnellement à la concentration c en première puissance, et q_{d}, proportionnellement à $c^{1/2}$, c.-à-d. plus lentement que q_{H} et, par conséquent, s'il s'agit des solutions concentrées, on peut négliger les grandeurs q_{d} et ζ en comparaison de q_{H} et $q_{\mathrm{ML}(q)}$. Dans les solutions concentrées la structure de la double couche électrique s'approche du modèle proposé par Helmholtz. Dans le domaine des concentrations moyennes, où ζ est comparable à RT/F, la relation entre ce potentiel et la concentration est exprimable par des équations approchées découlant de la formule de Stern: pour les valeurs positives de ζ

$$\zeta = B - \frac{RT}{F} \ln c, \qquad (11.12)$$

et pour les valeurs négatives de ζ

$$\zeta = B' + \frac{RT}{F} \ln c, \qquad (11.13)$$

où B et B' peuvent être considérés comme des quantités à peu près constantes pour les conditions dans lesquelles la surface de métal ne change pas de signe de la charge.

* L'équation (11.11) traduit l'hypothèse que seule la première couche ionique, celle qui est adjacente à la surface, soit immobile. Si la liaison entre les ions et l'électrode demeure assez solide dans une ou plusieurs couches ioniques successives, la valeur du potentiel ζ entrant dans les équations conformes à la théorie de Stern devra être supérieure à la valeur expérimentale du potentiel ζ trouvée à partir des résultats des mesures électrocinétiques.

La théorie de Stern donne une interprétation juste de la relation entre l'allure de la courbe électrocapillaire, d'une part, et la concentration et la nature des électrolytes mis en jeu, d'autre part, bien qu'elle ne puisse pas garantir une concordance quantitative avec l'expérience, ainsi que l'ont montré Essine et Markov (*effet Essine-Markov*). Lorsqu'on procède au calcul de la capacité d'après la formule de Stern, il ne faut pas perdre de vue que la capacité totale C de la double couche électrique est constituée de deux capacités connectées en série: celle de la partie dense (de Helmholtz) — C_{H} — et celle de la partie diffuse — C_{d}

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{C_{\mathrm{H}}}+\frac{1}{C_{\mathrm{d}}}. \qquad (11.14)$$

Si l'on prend en compte les hypothèses de Stern, la capacité de la partie diffuse de la double couche devra être notablement supérieure à celle de sa partie dense et, ainsi qu'il découle de l'équation (11.14), la capacité totale sera essentiellement déterminée par la couche de Helmholtz. Pour cette raison, la détermination de la capacité à l'aide du modèle de Stern fournit des résultats qui s'accordent avec l'expérience tant en ce qui concerne les valeurs de la capacité que le caractère de la dépendance de cette dernière par rapport au potentiel d'électrode et à la concentration de la solution.

11.4. Évolution ultérieure de la théorie de la structure de la double couche électrique

La théorie de Stern offre une description fidèle, au point de vue qualitatif, de la double couche électrique. On y a souvent recours pour l'analyse des phénomènes électrochimiques dans lesquels la structure de la double couche joue un rôle considérable. Mais la théorie de Stern, ainsi que l'a fait remarquer l'auteur lui-même, n'est pas sans défauts.

On a fait de nombreuses tentatives afin d'élaborer une théorie de la double couche électrique, qui fût en accord quantitatif avec les données expérimentales. Ainsi, Reuss a émis l'hypothèse (1926-1928) que même au sein du métal la totalité des charges se localisent dans un même plan mais sont réparties dans le volume du métal avec une densité qui va décroissant. Toutefois, la théorie des deux couches diffuses situées de part et d'autre de l'interface n'est guère applicable au cas où l'une des phases en contact est un métal. Il est possible que cette hypothèse se trouve justifiée à l'interface de phases conductrices d'ions ainsi qu'à la surface de contact d'un semi-conducteur avec une solution. Essine et Chikhov ont perfectionné (1943) la théorie de Stern en prenant en considération le caractère discret des couches ioniques. Ils ont supposé que les ions à adsorption spécifique étaient présents dans la double couche sous forme de

paires ioniques associées anion-cation. Cette idée a été développée par Erschler (1946) qui considère comme la plus probable une disposition hexagonale des ions adsorbés qui sont liés, du côté solution, à une atmosphère ionique déformée. Le modèle d'Erschler permet d'interpréter d'une manière satisfaisante l'influence exercée par les ions tensio-actifs sur le décalage du maximum de la courbe électrocapillaire.

Les travaux de Froumkine et de ses disciples, ainsi que de Grahame, de Parsons, de Devanathan, entre autres, ont contribué au développement ultérieur de la théorie de la double couche électrique. Ces auteurs distinguent dans la partie dense de la double couche les couches de Helmholtz interne et externe. La couche de Helmholtz interne est constituée d'ions à adsorption spécifique, partiellement ou totalement déshydratés et formant des dipôles avec le métal. Dans la couche de Helmholtz externe se trouvent des ions hydratés, attirés à la surface de métal par les forces électrostatiques. Immédiatement après la couche de Helmholtz externe se trouve la zone diffuse. Il a été mis en évidence que dans bien des cas ce modèle de la double couche électrique présente plusieurs avantages sur le modèle de Stern et permet d'interpréter plus intégralement les relations trouvées au cours des expériences. A l'heure actuelle, on met particulièrement l'accent sur le rôle que jouent les molécules de solvant et celles de particules adsorbées non chargées dans la formation de la double couche électrique à l'interface métal-solution.

11.5. Certaines particularités inhérentes à la structure de la double couche électrique à l'interface semiconducteur-électrolyte

Ainsi qu'il a été signalé plus haut, il y a au sein des semiconducteurs, à la différence des métaux, deux espèces de porteurs de charge : les porteurs de charge positive (trous ou lacunes) et ceux de charge négative (électrons). Etant donné cette particularité, les semiconducteurs se comportent, pour certaines de leurs propriétés, comme les électrolytes où l'on trouve également les porteurs d'électricité positifs et négatifs, que sont respectivement les cations et les anions. Cette analogie se manifeste notamment dans la structure de la double couche électrique. Tout comme dans une solution d'électrolyte, par suite de la superposition de l'agitation thermique sur les forces d'attraction vers l'interface ou sur celles de répulsion de cette dernière, facteur agissant sur les porteurs de charge de signe contraire (trous et électrons), on voit s'établir dans le semiconducteur à proximité de la surface, une certaine distribution diffuse des charges, qui a pour effet l'apparition de la charge volumique. De cette manière, la double couche électrique à l'interface semiconducteur-électrolyte comporte pour ainsi dire deux couches de Gouy (l'une

étant située dans le semiconducteur, et l'autre, dans la solution), ainsi qu'une couche de Helmholtz. Dans l'approximation de Stern (en faisant cependant abstraction de l'adsorption spécifique et des états de surface du semiconducteur) on peut donc écrire que la chute de potentiel totale à l'interface électrode semiconductrice-électrolyte est composée de trois sauts

$$g_{SL} = -g_S + g_H + g_d,$$

la charge résidant dans le semiconducteur étant d'ailleurs compensée par la charge localisée dans la solution :

$$q_S = -q_L.$$

La capacité différentielle à l'interface considérée sera alors déterminée par l'équation

$$\frac{1}{C_{SL}} = \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d}.$$

Il arrive souvent que la capacité C_S se trouve inférieure à C_H et C_d, aussi détermine-t-elle la valeur intégrale de C_{SL}.

La densité de charge volumique dans le semiconducteur peut être calculée, comme la densité de charge dans la couche diffuse, en partant des équations de Poisson et de Boltzmann. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que l'extension de la loi de répartition de Boltzmann au système électrons-trous n'est pas suffisamment fondée.

22—0232

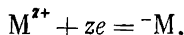
PARTIE V

PHÉNOMÈNES NON ÉQUILIBRÉS (IRRÉVERSIBLES) AUX ÉLECTRODES

L'utilisation pratique des systèmes électrochimiques (comme sources chimiques de courant ou comme cuves électrolytiques) est toujours liée aux réactions électrochimiques qui se déroulent à une vitesse finie dans un sens. Les phénomènes électrochimiques intervenant dans la nature, tels que la corrosion des métaux sous l'action du milieu ambiant, sont eux aussi orientés dans tel ou tel sens et s'effectuent à une vitesse perceptible. De ce fait, dans le premier cas comme dans le second, les systèmes électrochimiques ne se trouvent plus à l'état d'équilibre et leurs propriétés sont nettement différentes de celles des systèmes en équilibre correspondants.

Etant donné que toute réaction intervenant dans un système électrochimique est composée de réactions aux électrodes, le comportement de chacune des électrodes dans les conditions irréversibles doit être différent de leur comportement dans les conditions d'équilibre. L'état d'équilibre d'une électrode peut être défini par les caractères distinctifs suivants.

1° Les vitesses de déroulement de la réaction électrochimique dans le sens du phénomène anodique et dans le sens du phénomène cathodique sont égales dans le cas d'une électrode en équilibre aussi bien dans son ensemble qu'à n'importe quelle portion de cette électrode, portion suffisamment grande par rapport à la taille des molécules. Si la réaction à l'électrode peut s'écrire



$$M^{z+} + ze = {}^{-}M,$$

le passage des mêmes ions M^{z+} à travers l'interface électrode-électrolyte s'effectue avec une même fréquence dans les deux sens. Comme toute réaction électrochimique met en jeu des particules chargées, la fréquence de passage des particules chargées dans les deux sens

doit être équivalente à un certain courant. A l'état d'équilibre, on a

$$I_a = I_c = I^0,$$

où I_a et I_c = les courants correspondant aux phénomènes anodique et cathodique respectivement
I^0 = le *courant d'échange* qui leur est égal en valeur absolue et qui caractérise la cinétique de l'échange dans les conditions d'équilibre.

2° L'égalité des vitesses d'une même réaction à l'électrode dans les deux sens a pour conséquence le fait qu'à l'état d'équilibre il ne se produit aucun changement ni dans la composition qualitative ni dans la composition quantitative du système. La nature et la masse de l'électrode ainsi que la composition de l'électrolyte demeurent invariées.

3° Les intensités des courants particuliers I_a et I_c étant égales, il est clair que dans les conditions de l'équilibre ainsi établi la charge du métal par rapport à la solution et, par voie de conséquence, le potentiel d'électrode ne sont pas fonction du temps; ils ne sont déterminés que par la composition du système, sa température et la pression qui règne dans ce système. Le potentiel d'électrode ε est appelé dans ces conditions *potentiel d'électrode réversible* ou *potentiel d'électrode équilibré* (ε_r). La valeur du potentiel d'électrode équilibré (rapportée à une échelle conventionnelle) peut être calculée à partir des équations thermodynamiques générales, à condition que l'on connaisse la réaction d'électrode, les activités des entités qui y participent, la température et la pression.

4° La f.é.m. d'un système électrochimique en équilibre est dans ce cas déterminée par la variation de potentiel thermodynamique de la réaction qui intervient dans ce système.

Un système électrochimique en déséquilibre, autrement dit un système dans lequel les transformations électrochimiques s'effectuent dans un sens unique à une vitesse finie, présente les caractères distinctifs suivants:

1° La vitesse de la réaction électrochimique dans le sens anodique et dans le sens cathodique n'est pas la même, aucun des courants particuliers n'étant habituellement égal au courant d'échange:

$$I_a \neq I_c \neq I^0.$$

En règle générale, dans le système électrochimique en déséquilibre l'une des deux réactions d'électrode possibles (correspondant aux deux électrodes du système électrochimique) se déroule principalement dans le sens anodique, de sorte que pour cette réaction

$$I_a > I_c,$$

alors que l'autre réaction s'effectue principalement dans le sens cathodique et pour elle on a

$$I_a < I_c.$$

Dans le cas de la réaction



$$M^{z+} + ze^- = M$$

le passage des mêmes ions à travers l'interface électrode-électrolyte s'effectue à des fréquences différentes.

2° Par suite de la réalisation privilégiée de la réaction dans un sens, la masse (et souvent aussi la nature) de l'électrode, aussi bien que la composition de la solution au voisinage de l'électrode, se trouvent modifiées par rapport à l'état d'équilibre.

3° Le potentiel ε_I de l'électrode parcourue par un courant n'est généralement pas égal au potentiel d'électrode équilibré (ou réversible) ε_r et ne saurait être calculé thermodynamiquement. La valeur de ce potentiel dépend, non seulement de la nature du système, de la température et de la pression, mais aussi de l'intensité du courant.

4° Dès que le processus acquiert un caractère stationnaire, ce potentiel d'électrode déséquilibré peut se trouver pratiquement indépendant du temps, tout comme le potentiel d'électrode en équilibre. Cette valeur devenue permanente du potentiel d'une électrode parcourue par un courant s'appelle *potentiel mixte* * ε_m.

5° La valeur de la tension E_r pour les systèmes électrochimiques irréversibles est différente de la valeur de la f.é.m. E_r réversible. La tension engendrée par les piles galvaniques est d'ailleurs inférieure à la f.é.m., et celle aux bornes d'une cuve électrochimique lui est supérieure. La valeur de E_i n'est pas déterminée d'une façon univoque par la variation du potentiel thermodynamique de la réaction correspondante.

On peut dire en conclusion qu'un certain rapport doit exister dans un système électrochimique en déséquilibre entre l'intensité du courant et la vitesse de la transformation chimique intervenant dans ce système, ainsi qu'entre l'intensité du courant et la tension E_i ou les potentiels des électrodes entrant dans le système.

---

* Ce même terme est aussi employé pour désigner le potentiel d'électrode en l'absence d'un courant extérieur si ce potentiel, tout en étant en déséquilibre, reste cependant constant (ou varie très peu) durant un temps prolongé.

CHAPITRE XII

EFFET CHIMIQUE DU COURANT ÉLECTRIQUE

12.1. Lois de Faraday

12.1.1. PRINCIPES FONDAMENTAUX DES LOIS DE FARADAY. ÉQUIVALENTS ÉLECTROCHIMIQUES

Le passage du courant électrique à travers les systèmes électrochimiques étant lié à des transformations chimiques, il est évident qu'une certaine relation doit exister entre la quantité d'électricité mise en jeu et celle des corps entrés en réaction. Elle fut découverte par Faraday et trouva son expression dans les premières lois quantitatives de l'électrochimie, qui ont reçu par la suite le nom de *lois de Faraday.*

La *première loi de Faraday* établit une relation directement proportionnelle entre la quantité d'électricité ayant traversé le système et la quantité de matière entrée en réaction. Cette loi se traduit mathématiquement par l'équation

$$\Delta m = k_{\text{él}} I t = k_{\text{él}} q, \tag{12.1}$$

où Δm = la quantité du corps entré en réaction
$k_{\text{él}}$ = un coefficient de proportionnalité
q = la quantité d'électricité égale au produit de l'intensité du courant I par le temps t.

Si $q = It = 1$, on aura $\Delta m = k_{\text{él}}$, c.-à-d. que le coefficient $k_{\text{él}}$ n'est autre que la quantité du corps entré en réaction par suite du passage d'une quantité d'électricité égale à l'unité. Le coefficient de proportionnalité $k_{\text{él}}$ s'appelle *équivalent électrochimique.* Etant donné qu'à titre d'unité de quantité d'électricité on peut choisir diverses grandeurs ($1\ \text{C} = 1\ \text{A}\cdot\text{s}$, $1F = 96\,500\ \text{C} = 26{,}8\ \ \text{A}\cdot\text{h}$), on devra distinguer pour chaque réaction les équivalents électrochimiques se rapportant à ces trois unités: ${}_{\text{A}\cdot\text{s}}k_{\text{él}}$, ${}_{\text{A}\cdot\text{h}}k_{\text{él}}$ et ${}_{F}k_{\text{él}}$. En outre, s'il s'agit de corps gazeux et liquides, la masse figurant dans l'expression pour l'équivalent électrochimique pourra être remplacée par le volume. Les équivalents électrochimiques pour plusieurs réactions les plus importantes sont portés dans le *Tableau 43.*

La *deuxième loi de Faraday* traduit la relation entre la quantité du corps entré en réaction et la nature de ce corps. Selon cette loi, pour une quantité constante d'électricité engagée les masses des

Tableau 43

Equivalents électrochimiques

Elé-ment	Masse atomique	Réaction	Variation de valence	Equivalent électrochimique, $g \cdot A^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^3$
Ag	107,88	$Ag + e^- = Ag$	1	1,1179
Al	26,97	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	3	0,0932
Be	9,01	$Be^{2+} + 2e^- = Be$	2	0,0461
Br	79,92	$^1/_2Br_2 + e^- = Br^-$	1	0,8282
Br	79,92	$BrO_4^- + 8H^+ + 7e^- = {^1/_2}Br_2 + 4H_2O$	7	0,11831
Cd	112,41	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	2	0,5824
Cl	35,46	$^1/_2Cl_2 + e^- = Cl^-$	1	0,3674
Cl	35,46	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- = {^1/_2}Cl_2 + 3H_2O$	5	0,0735
Cl	35,46	$ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- = {^1/_2}Cl_2 + 4H_2O$	7	0,05249
Cr	52,01	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	3	0,1796
Cr	52,01	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	2	0,2695
Cr	52,01	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Cr + 4H_2O$	6	0,0898
Cu	63,57	$Cu^+ + e^- = Cu$	1	0,6588
Cu	63,57	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	1	0,6588
Cu	63,57	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	2	0,3294
Fe	55,84	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	1	0,5786
Fe	55,84	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	2	0,2893
Fe	55,84	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	3	0,1929
H	1,008	$H^+ + e^- = {^1/_2}H_2$	1	0,0104
Hg	200,61	$Hg^+ + e^- = Hg$	1	2,0789
Hg	200,61	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	2	1,0394
I	126,92	$^1/_2I_2 + e^- = I^-$	1	0,1879
K	39,10	$K^+ + e^- = K$	1	0,4051
Mg	24,32	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	2	0,1260
Mn	54,93	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	2	0,2846
Mn	54,93	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	2	0,2846
Na	22,30	$Na^+ + e^- = Na$	1	0,2383
Ni	58,69	$Ni^{3+} + e^- = Ni^{2+}$	1	0,6082
Ni	58,69	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	2	0,3041
O	16,00	$^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	2	0,0829
Pb	207,21	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	2	1,0736
Pb	207,21	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	2	1,0736
Pt	195,23	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	2	1,0116
Pt	195,23	$Pt^{4+} + 4e^- = Pt$	4	0,5058
Sn	118,70	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	2	0,6150
Sn	118,70	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	2	0,6150
Sn	118,70	$Sn^{4+} + 4e^- = Sn$	4	0,3075
Ti	47,90	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	2	0,2477
Zn	65,88	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	2	0,3388

Remarque. Les valeurs des équivalents électrochimiques figurant dans le *Tableau* sont obtenues en divisant la masse atomique des éléments par la variation de valence au cours de la réaction, multipliée par 96 500 C. Les données du *Tableau* permettent également de calculer les valeurs des équivalents électrochimiques exprimées en d'autres unités. Si l'on connaît la masse moléculaire du composé intervenant dans la réaction, on pourra convertir les valeurs du *Tableau* en équivalents électrochimiques, ces derniers n'appartenant cependant pas à l'élément lui-même mais aux composés dans lesquels entre cet élément.

corps entrés en réaction sont rapportées entre elles comme leurs équivalents chimiques A :

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \ldots = \text{const.} \qquad (12.2)$$

Si l'on choisit le faraday comme l'unité de quantité d'électricité, on aura

$$\Delta m_1 = {}_F k_{\text{él } 1} = A_1, \quad \Delta m_2 = {}_F k_{\text{él } 2} = A_2 \quad \text{et} \quad \Delta m_3 = {}_F k_{\text{él } 3} = A_3,$$

d'où l'on tire, conformément à la définition de $k_{\text{él}}$ pour $q = 1$ faraday

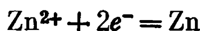
$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \ldots = \text{const} = 1. \qquad (12.3)$$

$$(q = 1F).$$

Cette dernière équation permet de réunir les deux lois de Faraday en une loi générale suivant laquelle la quantité d'électricité égale à 1 faraday (ou à 96 500 C ou à 26,8 A·h) transforme électrochimiquement 1 Eq-g de substance invariablement, quelle que soit la nature de celle-ci.

12.1.2. RENDEMENT EN COURANT

Les lois de Faraday sont les lois quantitatives les plus générales et les plus précises de l'électrochimie. Toutefois, dans la plupart des cas la quantité réelle d'une substance donnée, subissant une transformation électrochimique, est moindre que la quantité théorique définie par les lois de Faraday. C'est ainsi qu'en faisant passer un courant à travers une solution acidifiée de sulfate de zinc, on voit généralement se déposer, à la suite du passage de 1 faraday d'électricité, à peu près 0,6 Eq-g de zinc et non 1 Eq-g. De même, si l'on soumet à l'électrolyse des solutions de chlorures, le passage de 1 faraday produira un peu moins de 0,9 Eq-g de chlore gazeux au lieu de 1 Eq-g. Ces exemples ne s'écartent pourtant des lois de Faraday qu'en apparence. Les lois de Faraday postulent que le passage de 1 faraday fait subir une transformation à une quantité de matière (constituée d'un ou de plusieurs corps individuels) correspondant à un équivalent-gramme. Dans le premier des exemples envisagés, la cathode est de fait le siège de deux réactions : celle de déposition du zinc



$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

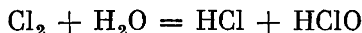
et celle de formation de l'hydrogène gazeux



$$2H^+ + 2e^- = H_2.$$

Si l'on détermine non seulement la quantité du zinc déposé mais aussi celle de l'hydrogène dégagé, il se trouvera que 0,6 Eq-g revient

au zinc et 0,4 Eq-g à l'hydrogène, ce qui donne en tout 1 Eq-g de matière. De même, les résultats obtenus pour le dégagement de chlore ne seront pas contraires aux lois de Faraday si l'on prend en compte qu'une partie de courant est dépensée pour la formation d'oxygène et que, en plus, le chlore dégagé à l'anode est susceptible de se retrouver en partie dans la solution du fait des réactions chimiques secondaires, telles que



$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

Pour pouvoir tenir compte de l'influence exercée par les réactions parallèles et secondaires, on a introduit la notion de *rendement en courant* (B_c). Le rendement en courant exprime la fraction de toute l'électricité mise en jeu qui revient à la réaction d'électrode considérée

$$B_c = \frac{q_i}{\sum q_i} \qquad (12.4)$$

ou, en pourcentage,

$$B_c = \frac{q_i}{\sum q_i} 100\ \%, \qquad (12.5)$$

où q_i = la quantité d'électricité dépensée pour la réaction considérée

$\sum q_i$ = la totalité de l'électricité mise en jeu.

Ainsi, dans le premier des exemples le rendement en courant pour le zinc se chiffre à 60 %, celui pour l'hydrogène est de 40 %. Le rendement en courant s'écrit souvent sous une autre forme:

$$B_c = \frac{q_c}{q_d} 100\ \%, \qquad (12.6)$$

où q_c = la quantité d'électricité *calculée* à l'aide de la formule de Faraday

q_d = la quantité d'électricité *dépensée* effectivement pour la transformation électrochimique d'une quantité donnée de matière.

On peut également définir le rendement en courant comme le rapport de la quantité Δm_d de la substance transformée à la quantité Δm_c qui devrait entrer en réaction si la totalité de l'électricité était dépensée uniquement pour la réaction considérée:

$$B_c = \frac{\Delta m_d}{\Delta m_c} 100\ \%. \qquad (12.7)$$

Quand, sur plusieurs phénomènes possibles aux électrodes, un seul est souhaitable, il est nécessaire que son rendement en courant soit aussi grand que possible. Il est des systèmes dans lesquels la totalité de l'électricité engagée est dépensée pour une seule réaction

électrochimique. Les systèmes électrochimiques de ce genre sont utilisés pour la mesure de la quantité d'électricité passée et s'appellent *coulomètres.* Il existe trois types principaux de coulomètres: coulomètres pondéraux, volumétriques et à titrage. Dans les *coulomètres pondéraux* (parmi lesquels se classent les coulomètres d'argent et de cuivre) la quantité d'électricité est calculée à partir du gain de poids de la cathode. Dans les *coulomètres volumétriques* le calcul s'effectue à partir de la mesure du volume des substances formées (le gaz en cas de coulomètre à hydrogène et le mercure liquide en cas de coulomètre à mercure). Dans les *coulomètres à titrage* la quantité d'électricité est déterminée à partir des données relatives au titrage des corps qui ont pris naissance dans la solution par suite de la réaction à l'électrode. Dans ce cas, on a le plus souvent recours à la dissolution anodique de l'argent (coulomètre de Kistiakovski) ou à l'oxydation électrolytique des ions iode).

12.1.3. ÉCARTS ÉVENTUELS AUX LOIS DE FARADAY

A côté des systèmes pour lesquels les lois de Faraday se justifient quantitativement, il en existe d'autres, où des écarts à ces lois sont possibles. Ainsi, les calculs faits conformément aux lois de Faraday se trouveront erronés dans le cas d'une cellule électrolytique constituée de deux électrodes de platine plongées dans une solution de potassium métallique dans l'ammoniac liquide. Une telle solution possède, en tant que conducteur à conduction mixte, une conductibilité métallique appréciable, si bien qu'une partie considérable des électrons peuvent, au cours de l'électrolyse, passer directement de l'électrode dans la solution, sans donner lieu à aucune transformation chimique. Ces phénomènes s'observent aussi lors du passage d'un courant à travers les gaz. Toutefois, ces systèmes ne sauraient être considérés comme des systèmes électrochimiques vrais, constitués exclusivement par des conducteurs de première et de deuxième espèce. Dans les systèmes électrochimiques vrais le passage des électrons de l'électrode à la solution et de la solution à l'électrode implique nécessairement une transformation chimique et, en conséquence, il est totalement soumis aux lois de Faraday. Ces dernières, qui découlent d'une façon logique et obligatoire de la nature même de la transformation électrochimique, doivent en même temps être considérées comme le critère le plus sûr de l'authenticité des systèmes électrochimiques.

12.1.4. LOIS DE FARADAY ET VITESSE DES PROCESSUS ÉLECTROCHIMIQUES

La vitesse v d'une réaction électrochimique, de même que la vitesse d'une réaction chimique, est définie comme la variation de la quantité de substance par unité de temps, soit

$$v = \pm \frac{d\Delta m}{dt}. \tag{12.8}$$

Etant donné qu'il existe une relation directement proportionnelle entre la quantité de corps entré en réaction et la quantité d'électricité mise en jeu, on peut écrire, en s'inspirant de (12.1):

$$v = \pm \frac{d\Delta m}{dt} = k_{él} \frac{dq}{dt} = k_{él} I, \tag{12.9}$$

de sorte que la vitesse de la réaction électrochimique se trouve proportionnelle à l'intensité du courant I. Du fait que pour chaque réaction donnée $k_{él}$ est constant, l'intensité du courant I est toute indiquée pour exprimer la vitesse d'une transformation électrochimique quelconque. Si l'on rapporte l'intensité du courant à un faraday, le quotient I/F sera la vitesse de la réaction électrochimique, exprimée en équivalents-grammes de substance, alors que le quotient I/zF sera la même vitesse exprimée en molécules-grammes (ions-grammes) de substance.

Les réactions électrochimiques présentent cette caractéristique qu'elles s'effectuent toutes à l'interface électrode-électrolyte et, de ce fait, leur vitesse dépend de l'aire Ω de cette interface. Pour cette raison, on rapporte d'ordinaire la vitesse de la réaction électrochimique à l'unité de surface de l'interface et on la définit comme la densité de courant:

$$i = \frac{I}{\Omega}. \tag{12.10}$$

Le plus souvent, la vitesse de la réaction électrochimique est exprimée en A/cm^2 ou (en électrochimie technique) en A/dm^2 et A/m^2.

En partant des lois de Faraday, on peut calculer la quantité d'électricité requise pour obtenir la quantité voulue de produit d'une réaction électrochimique. Si, par exemple, le rendement en courant est de 100 %, il faudra, pour produire un équivalent-gramme de toute substance, une même quantité d'électricité égale à un faraday. Il convient de souligner que les lois de Faraday déterminent la dépense d'une quantité d'électricité et non celle de l'énergie électrique, cette dernière grandeur n'étant pas la même pour la production d'un même nombre d'équivalents-grammes de substance. La consommation d'énergie dépend de la nature de cette substance, de la nature de la réaction qui conduit à cette substance, ainsi que des conditions de déroulement de la réaction. Si la grandeur F traduit la quantité

d'électricité requise pour obtenir un équivalent-gramme de toute substance, l'absorption d'énergie électrique sera égale au produit FE. La valeur de la tension E_{cellule} est propre à chaque substance et peut varier suivant les conditions de réalisation de la réaction électrochimique.

Berzélius mit en doute la validité des lois de Faraday en prétextant qu'elles étaient en contradiction avec les données thermochimiques selon lesquelles les effets énergétiques liés à différentes réactions sont inégaux. Berzélius ne sut pas remarquer que cette contradiction est apparente et, en formulant ses critiques, il ne prit pas en considération la différence entre la quantité d'électricité et la quantité d'énergie électrique.

Dans l'électrochimie industrielle, la quantité d'énergie électrique absorbée revêt, tout comme la quantité d'électricité, une importance considérable, car elle constitue une des caractéristiques principales de tout procédé électrochimique industriel.

12.2. Électro-analyse et coulométrie

Les transformations de corps qui se produisent aux électrodes sous l'action du courant électrique obéissent aux lois de Faraday. Cette règle est à l'origine de deux méthodes électrochimiques quantitatives de recherche et d'analyse, appelées *électro-analyse* et *coulométrie.*

12.2.1. ÉLECTRO-ANALYSE

L'*électro-analyse* (*électrogravimétrie*) consiste à déterminer la masse du dépôt formé sur l'électrode par suite du passage d'une quantité d'électricité suffisante pour la libération totale ou pratiquement totale d'une substance donnée. La formation de dépôt peut d'ailleurs avoir lieu à la cathode (décharge des ions métalliques avec déposition du métal) ou à l'anode (décharge des anions avec formation des sels ou des oxydes correspondants). Si l'on connaît la composition chimique du dépôt, il sera facile de calculer, à partir de sa masse, la teneur de la solution initiale en substance à doser. Etant donné que la quantité d'électricité consommée pour la formation de dépôt ne figure point dans les calculs ultérieurs, le rendement en courant pour la substance à doser ne doit pas nécessairement être égal à 100 % lors de l'électro-analyse. Une fraction de courant peut être absorbée par d'autres réactions d'électrode à condition qu'elles ne modifient pas la composition du dépôt, ne mettent pas en cause sa compacité et son adhérence à l'électrode. De ce point de vue, on peut admettre la consommation d'une certaine fraction de courant pour le dégagement d'hydrogène ou d'oxygène. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que plus faible est le rendement en courant pour

la substance à doser, plus grand sera le temps à dépenser pour l'analyse.

L'électro-analyse des solutions contenant un seul constituant à doser est opérée à un courant constant. Au fur et à mesure que se poursuit la séparation de ce constituant et que s'épuise la solution, le potentiel d'électrode se voit progressivement modifier. Pour une intensité du courant donnée, le potentiel de cathode se trouve déplacé dans le sens des valeurs plus négatives, et le potentiel d'anode, dans le sens des valeurs plus positives. En première approximation, le décalage du potentiel peut être évalué d'après la formule de Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon^0 \pm \frac{b^0}{z} \lg c,$$

où c est la concentration des ions à doser et les signes plus et moins se rapportent aux cations et aux anions respectivement. Si au cours de l'électro-analyse l'écart du potentiel à sa valeur primitive atteint, par exemple, $3b^0/z$, ce qui équivaut à 0,18 V environ pour les ions monovalents (3·0,06) et à 0,09 V (3·0,03) pour les ions divalents, le rapport de la concentration initiale en ions à doser à la concentration établie vers ce moment sera égal à 10^3. Le taux d'extraction se trouvera dans ce cas voisin de 99,9 % et l'erreur du dosage sera de l'ordre de 0,1 %. Il en découle qu'en observant la variation de potentiel au cours de l'électro-analyse il est possible d'établir le moment où l'opération prend fin. Dans la pratique, la fin du dosage est établie soit à l'aide d'indicateurs appropriés, soit par des méthodes électrochimiques particulières décrites dans des manuels spéciaux.

L'électrogravimétrie à intensité du courant constante est à déconseiller pour l'analyse des solutions contenant différentes espèces ioniques. Le potentiel d'électrode varie et risque d'aboutir à une valeur à laquelle, outre la décharge des ions à doser, on verra se produire la décharge d'autres ions présents dans la même solution, de sorte que la composition du dépôt sera incertaine. Dans ces cas, des résultats plus fiables sont fournis par une méthode d'électro-analyse dans laquelle ce n'est pas l'intensité du courant qui est maintenue constante mais le potentiel d'électrode *, la valeur du potentiel étant choisie de façon à n'assurer la décharge que d'une seule espèce ionique. On peut y parvenir si l'on connaît la composition qualitative de la solution à analyser et les caractéristiques électrochimiques des ions présents dans cette solution. Si, par exemple, la solution contient les ions cuivre Cu^{2+} et cadmium Cd^{2+} dont les potentiels standard sont égaux à +0,34 et —0,40 V respective-

* La première méthode donne elle aussi des résultats fiables, soit lorsque les ions présents possèdent des valeurs nettement différentes de leurs potentiels d'électrode, soit lorsqu'on accentue cette différence en faisant passer les ions simples en composés complexes et en choisissant un pH convenable de la solution.

ment, on pourra, le potentiel de cathode étant compris entre ces deux valeurs (situé par exemple à environ +0,20 V), empêcher totalement la déposition du cadmium et garantir la réalisation quantitative de la réaction de formation du cuivre métallique. Après que la totalité du cuivre a été extraite, on peut trouver la teneur en cadmium si l'on opère l'électro-analyse à un potentiel moins positif, notamment à —0,5 V; en procédant de la sorte, on dosera aussi les ions présents simultanément dans la solution en nombre le plus important. La fin de déposition de chacun d'eux est marquée par une chute brutale de l'intensité du courant. L'énergie électrique requise pour la réalisation de l'électro-analyse à intensité du courant constante et à potentiel d'électrode constant peut provenir d'une source extérieure de courant continu quelconque.

Outre ces méthodes, un cas particulier de l'électrogravimétrie, appelée *électrolyse interne*, s'est aussi imposé comme technique courante. Cette méthode consiste à plonger dans la solution à analyser un couple d'électrodes constitué le plus souvent par du platine (cathode) et par un métal électronégatif quelconque tel le zinc ou le magnésium (anode). On insère ce couple dans un circuit extérieur, composé d'une résistance et d'un ampèremètre, et il produit lui-même le courant aux dépens de l'anode qui se dissout et à la faveur de la décharge cathodique des ions métalliques à doser. Pour qu'une électrolyse interne puisse se réaliser, il est nécessaire que le potentiel d'électrode des ions à doser soit plus positif que le potentiel du métal faisant office d'anode. L'électrolyse interne peut être considérée comme une modification de l'électrogravimétrie avec un potentiel constant dont la valeur est en premier lieu déterminée par la nature du métal formant anode. Une chute d'intensité du courant, enregistrable par l'ampèremètre, marque la fin de l'analyse.

On recourt principalement à l'électro-analyse quand il s'agit de déterminer la teneur en ions métalliques susceptibles de se déposer à la cathode sous forme d'un dépôt compact. Dans certains cas, on met à profit la possibilité de formation de dépôts à l'anode. C'est ainsi qu'en observant certaines conditions, on peut séparer quantitativement le plomb sur l'anode sous forme de dioxyde de plomb, et les halogénures, sur une anode d'argent, sous forme de sels d'argent correspondants.

Pour le dosage de la plupart des ions métalliques par électro-analyse, on emploie des cathodes cylindriques en toile de platine que l'on remplace par des cathodes de mercure lorsqu'il s'agit de doser les ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les anodes sont fabriquées habituellement en platine; elles sont faites en forme de spirale et placées à l'intérieur des cathodes cylindriques. Afin d'accélérer le dosage, on agite énergiquement la solution au cours de l'électro-analyse, souvent au moyen de l'anode en spirale. A cette même fin, l'analyse est opérée à une température élevée.

On fait largement usage de l'électro-analyse dans la pratique des laboratoires, surtout pour l'analyse des alliages. On l'emploie en outre en tant que méthode de séparation de différents corps présents dans une solution et aussi comme une méthode de concentration et d'enrichissement. Dans ce dernier cas, l'électro-analyse est combinée à d'autres méthodes d'analyse, plus sensibles, telles que l'analyse aux rayons X, la polarographie, la coulométrie, qui remplacent les méthodes chimiques de concentration liées aux difficiles opérations de précipitation, de filtration et d'évaporation.

12.2.2. ANALYSE COULOMÉTRIQUE

La méthode coulométrique permet d'évaluer la quantité de substance en partant du nombre de coulombs (d'où le nom de la méthode) dépensés pour sa transformation électrochimique. La coulométrie est fondée sur les lois de Faraday et sa mise en œuvre n'est possible que dans les cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c.-à-d. lorsque le rendement en courant de cette réaction est égal à 100 %. Cette condition remplie, on peut, après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance

$$m = k_{él} q. \qquad (12.11)$$

A la différence de l'électrogravimétrie, il est également possible de doser coulométriquement les corps qui ne se déposent point sur l'électrode mais demeurent en solution ou sont évacués dans l'atmosphère environnante. La mesure même de quantités minimes d'électricité peut être faite avec une erreur insignifiante, si bien que la coulométrie est réputée comme une méthode analytique très sensible et très précise. On parvient à doser coulométriquement les corps présents en proportion de 10^{-10} à 10^{-12} Eq-g/l, et cela avec une erreur de l'ordre de 1 % ; pour une teneur en substance à doser atteignant 10^{-3} à 10^{-5} Eq-g/l, l'erreur n'est que de 0,1 à 0,3 %. Pour cette raison, la méthode coulométrique revêt un intérêt particulier là où se pose le problème de l'obtention de matières extra-pures.

Tout comme l'électrogravimétrie, la coulométrie s'effectue (suivant la composition de la solution et le nombre théorique de réactions à l'électrode) soit à potentiel constant, soit à intensité du courant constante. La seconde variante est à recommander dans les cas où l'éventualité d'un déroulement à l'électrode de réactions quelconques autres que la réaction principale est exclue pour un domaine étendu des potentiels. Cette variante garantit un maximum de précision et de sensibilité de l'analyse. La quantité d'électricité mise en jeu lors d'un dosage coulométrique à potentiel constant est mesurée par un coulomètre, et pour un dosage à intensité du courant constante

cette quantité est trouvée en multipliant l'intensité du courant par la durée de l'analyse.

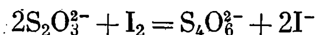
Les exemples qui vont suivre illustrent la technique du dosage coulométrique. Pour déterminer l'acidité de la solution, on utilise des électrodes de platine: on plonge la cathode directement dans la solution à analyser et on en sépare l'anode par une cloison poreuse qui laisse passer le courant électrique mais empêche le déplacement des électrolytes. On fait passer un courant continu à travers la solution à analyser jusqu'à ce que la solution devienne neutre, ce qui est mis en évidence au moyen d'un indicateur. La quantité d'électricité dépensée jusqu'au moment où le point de neutralisation est atteint est ensuite calculée en équivalents-grammes d'hydrogène. En connaissant le volume de la solution initiale, on calcule son acidité.

Pour doser le cadmium présent dans une solution conjointement avec du thallium, on utilise une cathode de mercure et une anode de platine. Le potentiel de la cathode de mercure doit assurer uniquement la décharge des ions cadmium. La fin de la déposition du cadmium correspond à la chute de l'intensité du courant jusqu'à une valeur constante. La quantité de l'électricité mise en jeu est donnée par un coulomètre placé en série avec la cellule électrolytique. Ensuite, en connaissant l'équivalent électrochimique du cadmium, on calcule la teneur de la solution en ce dernier. S'il est nécessaire de doser aussi le thallium dans la même solution, on déplacera le potentiel de la cathode de mercure jusqu'à la valeur requise et on procédera à l'analyse de la même façon que celle décrite pour le cadmium.

On peut aussi trouver coulométriquement la teneur d'une solution en anions, notamment en halogénures. Dans ce cas, le dosage est opéré à l'anode, on utilise à cet effet soit des métaux pouvant réagir quantitativement avec les anions pour donner des composés difficilement solubles, soit le platine sur lequel l'oxydation de certains anions est possible avec un rendement en courant de 100 %.

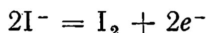
Les exemples qui viennent d'être envisagés relèvent de la *coulométrie directe*. Ces dernières années, on a assisté à l'essor de la *coulométrie indirecte*, dite encore *coulométrie à génération du réactif de titrage*. Cette dernière a pour objet la détermination du nombre de coulombs dépensés pour l'oxydation (ou la réduction) d'un composé chimique ajouté en excès à la solution et capable de réagir quantitativement avec la substance à doser. A cet effet, on peut utiliser de nombreuses réactions en usage dans la pratique de l'analyse volumétrique classique. Supposons, par exemple, qu'il faut doser une quantité inconnue de thiosulfate. Son dosage coulométrique direct par oxydation anodique est impossible à réaliser avec une précision suffisante, car la réaction se déroule avec un rendement en courant inférieur à 100 % et donne lieu à un dégagement d'oxygène. Le

thiosulfate est titrable soit par une solution d'iode, avec l'amidon comme indicateur, soit potentiométriquement suivant la réaction



$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

La même réaction est réalisable coulométriquement si l'on ajoute à la solution de thiosulfate un excès de solution d'iodure de potassium et que l'on fasse ensuite passer le courant entre les électrodes de platine plongeant dans la solution à analyser. A l'anode, l'iodure s'oxyde en iode élémentaire :



$$2I^- = I_2 + 2e^-$$

qui réagit quantitativement avec le thiosulfate. Après avoir déterminé le nombre de coulombs dépensés pour l'oxydation totale du thiosulfate par l'iode, on peut calculer la teneur en thiosulfate à partir de l'équation (12.11). Posons que 10 C d'électricité sont dépensés pour le titrage de la prise d'essai. L'équivalent électrochimique du thiosulfate dans la réaction considérée est de

$$\frac{M_{S_2O_3^{2-}}}{zF} = \frac{112,13}{96\,500} = 1,16 \cdot 10^{-3}\,g/C$$

et la quantité de thiosulfate contenue dans la prise d'essai analysée doit être égale à

$$1,16 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 1,16 \cdot 10^{-2}\,g.$$

En procédant de la sorte, on peut effectuer un titrage cérimétrique du fer (dans lequel les ions cérium tétravalents Ce^{4+} sont engendrés anodiquement et oxydent les ions ferreux en ions ferriques), du permanganate (par réduction de celui-ci par les ions fer divalents engendrés à la cathode) et bien d'autres dosages coulométriques indirects.

Le titrage coulométrique nécessite un appareillage plus complexe que le titrage en présence d'indicateurs ou le titrage potentiométrique. C'est pourquoi la coulométrie ne trouve pas de larges applications dans la pratique de l'analyse chimique traditionnelle. Toutefois, elle est mise en œuvre dans les cas où il est nécessaire de doser les microquantités des solutés, ainsi que lors du titrage automatique. La préparation et l'utilisation de solutions titrées très diluées pour le dosage volumétrique de traces de solutés sont liées à de graves erreurs et incertitudes dans le travail. Le titrage coulométrique supprime la nécessité de faire appel à ces solutions titrées, car la substance à doser soit subit une transformation directement à l'électrode, soit est titrée par un réactif engendré à l'une des électrodes au sein même de la prise d'essai à analyser. Dans chacun de ces deux cas, le dosage se guide sur la quantité d'électricité consommée, dont

la mesure, même en de faibles doses, peut être opérée avec une grande précision.

Etant donné que toutes les réactions utilisées en coulométrie mettent directement en jeu les électrons, on peut considérer ceux-ci comme un certain réactif universel, caractéristique de cette méthode.

La coulométrie est particulièrement pratique dans les cas où le titrage doit être totalement automatisé, car elle permet d'éviter les difficultés liées à la régulation automatique du débit du réactif de titrage. La coulométrie est également pratiquée au cours de différentes recherches électrochimiques. C'est ainsi qu'elle est employée pour déterminer l'épaisseur de revêtements métalliques, les quantités d'oxydes ou de sels formés sur les électrodes, le degré de recouvrement de la surface métallique par de l'hydrogène ou de l'oxygène adsorbés, etc.

23—0232

CHAPITRE XIII

CINÉTIQUE DES PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES

13.1. Notions fondamentales

13.1.1. F.É.M. DE POLARISATION

Le passage d'un courant électrique à travers un système électrochimique donne lieu, non seulement aux transformations chimiques correspondantes, mais aussi à une variation des caractéristiques électriques du système, tout d'abord celle des valeurs des f.é.m et des potentiels d'électrode par rapport à leurs valeurs initiales en l'absence de courant. A noter que si le système électrochimique est un électrolyseur (une cellule électrolytique), la tension de cellule, pour une intensité du courant donnée, sera supérieure à la f.é.m. réversible du même système

$$E_{I\ (\mathrm{cellule})} > E_r$$

et inversement, si le système électrochimique engendre un courant, autrement dit s'il est une source chimique de courant, c.-à-d. une pile galvanique ou un accumulateur, sa tension externe sera moindre que la f.é.m.

$$E_{I\ (\mathrm{pile})} < E_r.$$

La thermodynamique des systèmes électrochimiques ne permet pas d'expliquer les facteurs déterminant la variation des f.é.m. lors du passage des systèmes à l'état irréversible, ni d'établir la relation entre cette variation et la vitesse de déroulement de la réaction électrochimique, qui n'est autre que l'intensité (ou la densité) du courant traversant le système électrochimique. Pour cette raison, force est de recourir à quelques suppositions d'ordre non thermodynamique.

La première supposition concernant les causes du phénomène en question se ramène au fait que la différence entre la f.é.m. réversible et la tension est le résultat des pertes ohmiques de tension. Dans ce cas, la tension nécessaire à la réalisation d'une réaction quelconque dans une cellule électrolytique sera composée de la f.é.m. réversible E_r (déterminée par la variation du potentiel thermodynamique) et de la chute de tension dans l'électrolyte et dans les électrodes E_{ohm} (qui dépend de la densité de courant). Une telle supposition explique l'augmentation de tension d'une cellule électro-

lytique traversée par un courant, par rapport à la f.é.m. réversible du même système. De même, la baisse de la tension d'une pile galvanique, dès que l'on commence en prendre le courant, peut être attribuée au fait qu'une partie de la f.é.m. est dépensée pour vaincre la résistance à l'intérieur de la pile elle-même. La chute ohmique de tension constitue donc un des facteurs déterminant la différence entre la f.é.m. réversible et la tension de régime. L'expérience montre cependant que

$$E_{I\ (\text{cellule})} > E_r + E_{\text{ohm}} \tag{13.1}$$

et

$$E_{I\ (\text{pile})} < E_r - E_{\text{ohm}}. \tag{13.2}$$

On peut d'ailleurs constater fréquemment que

$$|E_I - E_r| \gg E_{\text{ohm}}. \tag{13.3}$$

La cause essentielle de la variation de tension d'un système électrochimique lorsque l'on impose (ou que l'on prend) le courant doit donc être attribuée non aux pertes ohmiques mais à la variation des valeurs des potentiels d'électrode avec l'intensité (ou la densité) du courant. L'établissement d'un courant modifie le potentiel de chacune des deux électrodes entrant dans le système électrochimique dans le sens qui augmente la tension de la cellule électrolytique et diminue la tension de la pile galvanique. La variation globale des potentiels d'électrode sous l'action du courant s'appelle *f.é.m. de polarisation* E_p. Si l'on prend en compte, en plus de la chute ohmique de tension, la f.é.m. de polarisation, on pourra écrire les équations pour la tension de cellule

$$E_{I\ (\text{cellule})} = E_r + E_{\text{ohm}} + E_p \tag{13.4}$$

et pour la tension de pile

$$E_{I\ (\text{pile})} = E_r - E_{\text{ohm}} - E_p. \tag{13.5}$$

Les équations (13.4) et (13.5) s'accordent avec les données expérimentales.

Une organisation rationnelle du processus électrochimique, lorsque la source chimique de courant fournit un maximum d'énergie électrique et que la cellule électrolytique en absorbe un minimum, devient possible dès que l'on connaît la cause de l'apparition de la f.é.m. de polarisation et que la nature de cette dernière est élucidée. Comme la f.é.m. de polarisation n'existe point telle quelle mais se compose de variations subies par les potentiels d'électrode, il est nécessaire tout d'abord d'étudier la relation entre les potentiels d'électrode et l'intensité du courant. La solution de ce problème fait l'objet de la cinétique des phénomènes aux électrodes.

13.1.2. POLARISATION D'ÉLECTRODE

La différence entre le potentiel d'une électrode traversée par un courant et le potentiel d'équilibre de celle-ci est dite *polarisation d'électrode* $\Delta\varepsilon$:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_r. \tag{13.6}$$

Le potentiel d'électrode ε_I et la polarisation d'électrode $\Delta\varepsilon$ sont avant tout fonction de l'intensité du courant et, lorsque le courant est nul, ils sont égaux au potentiel d'équilibre ε_r et à zéro respectivement.

Le terme de polarisation d'électrode est aussi employé dans le cas où le potentiel d'électrode, s'il ne subit pas l'action d'un courant imposé de l'extérieur, n'est pas celui d'équilibre mais correspond à ce qu'on appelle *potentiel mixte* ε_m. La valeur de la polarisation d'électrode est alors déterminée par une équation similaire à (13.6), à cette seule différence près que ε_r y est remplacé par ε_m

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_m. \tag{13.7}$$

On considère aujourd'hui que les lois cinétiques caractéristiques d'une réaction d'électrode donnée sont à l'origine des relations entre ε_I et I et entre $\Delta\varepsilon$ et I. Pour cette raison, l'étude des particularités des courbes potentiel-densité de courant, qui sont aussi appelées *courbes de polarisation*, est indispensable à la compréhension de la nature des réactions à l'électrode. La construction des courbes de polarisation a longtemps été pratiquement la seule méthode d'investigation de la cinétique des phénomènes électrochimiques; même à l'heure actuelle, cette méthode n'a rien perdu de son importance.

Tout phénomène à l'électrode est une réaction hétérogène complexe, constituée d'un certain nombre de stades successifs. A certains stades au moins la réaction peut se dérouler suivant deux ou plusieurs voies parallèles. La mise en évidence du nombre, de la nature et de l'ordre de succession des stades constituant le processus à l'électrode est un des problèmes fondamentaux de la cinétique des phénomènes à l'électrode. La cinétique chimique enseigne que la vitesse d'une réaction consécutive est déterminée par la vitesse du stade le plus lent parmi ses stades successifs et que, sur plusieurs voies parallèles, la plus probable est celle où les facteurs qui freinent la réaction sont les plus faibles. Les mêmes constatations sont valables pour les phénomènes électrochimiques. L'apparition de la polarisation d'électrode est donc directement liée au stade qui détermine la vitesse du processus dans son ensemble, c.-à-d. au stade le plus lent. L'établissement de la nature du stade lent constitue un autre objectif capital de la cinétique électrochimique. L'apparition d'une voie nouvelle, assurant une accélération de la réaction, amène une baisse du potentiel d'électrode qui dans certains cas, notamment par suite d'une

modification du caractère du phénomène à l'électrode, peut même se trouver inférieur au potentiel d'équilibre. Ce décroissement du potentiel d'électrode et le phénomène qui en est responsable se nomment *dépolarisation.*

La nature et le nombre de stades de toute réaction électrochimique dépendent de son caractère. C'est ainsi que lors de la réduction électrochimique des ions fer trivalents en ions divalents le premier stade du processus sera le transport des ions ferriques vers la surface de l'électrode (fig. 43). Au contact avec l'électrode, l'ion fer trivalent

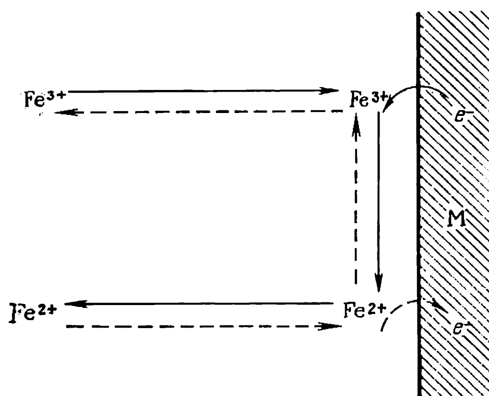
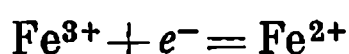


Fig. 43. Représentation schématique de déroulement d'une réaction à l'électrode, celle de rechargement des ions fer:



$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

——— réaction directe; — — — — réaction inverse

gagne un électron; cet acte de décharge a pour effet la formation d'un ion divalent et, simultanément, un réarrangement de l'enveloppe d'hydratation. L'ion ferreux ainsi formé doit être éloigné de la surface de l'électrode pour céder la place aux ions ferriques suivants qui viennent se décharger. L'oxydation des ions ferreux passe par les mêmes stades mais dans l'ordre inverse.

Lors de la décharge des ions chlore, le premier stade consiste également dans le transport de ceux-ci vers l'interface électrode-électrolyte (fig. 44). Dès qu'il atteint la double couche électrique, l'ion chlore perd son électron, se déshydrate et devient un atome de chlore adsorbé par l'électrode (deuxième stade). Au troisième stade, les atomes de chlore ainsi formés se recombinent pour donner des molécules *. Les molécules de chlore passent dans l'électrolyte

* Ce stade, qui succède à l'acte de décharge, est une réaction chimique hétérogène (se produisant à la surface) dont la vitesse dépend des propriétés catalytiques de l'électrode.

entourant l'électrode et, en formant une solution saturée, en sont éliminées dans l'atmosphère sous forme de bulles de gaz (dernier

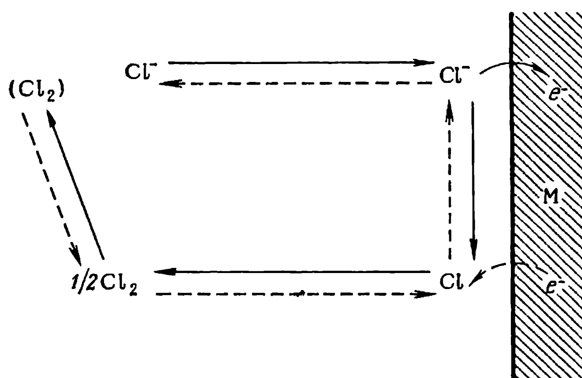
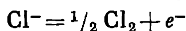


Fig. 44. Représentation schématique de déroulement d'une réaction à l'électrode, celle de dégagement et de dissolution du chlore :



$$Cl^- = {}^1/_2\, Cl_2 + e^-$$

——— réaction directe; — — — — réaction inverse

stade). Les flèches en pointillé montrent les stades du processus inverse d'ionisation du chlore gazeux.

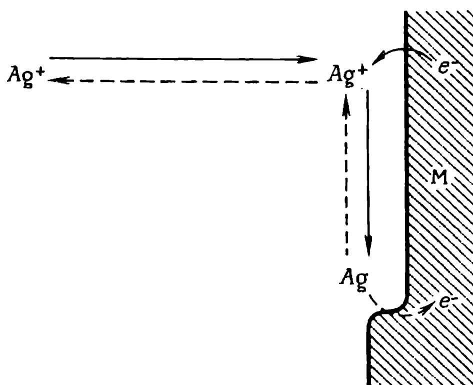
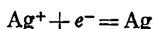


Fig. 45. Représentation schématique de déroulement d une réaction à l'électrode, celle de précipitation et de dissolution de l'argent :



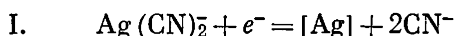
$$Ag^+ + e^- = Ag$$

——— réaction directe; — — — — réaction inverse

La déposition cathodique de l'argent métallique à partir d'une solution de son sel simple (fig. 45) débute par un stade de transport des ions argent vers la surface de l'électrode. Les ions argent qui ont pénétré dans la double couche gagnent les électrons, se déshydra-

tent et deviennent des atomes d'argent adsorbés. En se déplaçant sur la surface de l'électrode, les atomes d'argent trouvent l'endroit le plus avantageux du point de vue énergétique pour poursuivre la construction du réseau cristallin de l'argent et se fixent à cet endroit. On peut supposer, en tant qu'alternative, que les ions argent adsorbés (et éventuellement déshydratés en partie), en se déchargeant sur certaines portions de la surface de l'électrode, entrent simultanément dans la composition du réseau cristallin.

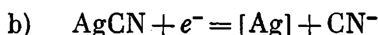
Si la déposition de l'argent à la cathode ne se produit pas à partir d'une solution de son sel simple mais à partir d'un électrolyte complexe contenant l'argent, le cyanure d'argent par exemple, le processus à l'électrode sera plus complexe. En effet, si l'on suppose, en accord avec l'expérience, que dans l'électrolyte choisi l'argent se trouve principalement sous forme d'anions $Ag(CN)_2^-$, la décharge pourra se dérouler par une (ou plusieurs) des voies suivantes:



$$\text{I.} \quad Ag(CN)_2^- + e^- = [Ag] + 2CN^-$$



$$\text{II. a)} \quad Ag(CN)_2^- = AgCN + CN^-$$



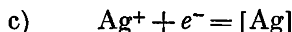
$$\text{b)} \quad AgCN + e^- = [Ag] + CN^-$$



$$\text{III. a)} \quad Ag(CN)_2^- = AgCN + CN^-$$



$$\text{b)} \quad AgCN = Ag^+ + CN^-$$



$$\text{c)} \quad Ag^+ + e^- = [Ag]$$

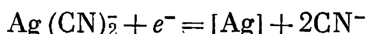
La voie I correspond à la décharge directe de l'ion complexe à l'électrode et peut être subdivisée en mêmes stades principaux que la décharge des ions argent hydratés (v. fig. 45). Toutefois, à la différence de la déposition de l'argent à partir des ions simples, il y a en l'occurrence décharge des anions et non des cations et, par conséquent, l'influence exercée par le potentiel d'électrode et par sa charge sur l'acte de décharge doit être différente. En outre, la décharge a pour effet l'apparition d'ions cyanure en excès et à côté du stade de transport des particules à décharger on voit apparaître un stade d'évacuation des ions CN^- de la surface de l'électrode.

Les voies II et III comportent une dissociation partielle ou totale de l'ion complexe, c.-à-d. un stade purement chimique intervenant dans tout le volume de l'électrolyte. La réaction chimique homogène fournit des particules qui subissent la décharge à l'électrode, c.-à-d. que cette réaction précède l'acte de décharge. La décharge des particules neutres est un trait spécifique de la voie II; la voie III se caractérise par l'apparition de deux stades purement chimiques; le stade final (b) de la voie III doit se dérouler en l'occurrence d'après le schéma représenté par la figure 45. Pour ces deux voies on voit également apparaître la nécessité de l'évacuation des ions CN^- excédentaires à partir de la surface de l'électrode.

13.1.3. CLASSIFICATION DES PHÉNOMÈNES DE POLARISATION

La diversité des phénomènes aux électrodes ne se borne pas aux exemples envisagés. Ils permettent néanmoins de se faire une idée assez nette de la nature des stades qui constituent normalement le processus à l'électrode dans son ensemble, ce qui peut être mis à profit pour la classification des phénomènes de polarisation. Il y a lieu de noter que, bien que la cinétique des phénomènes aux électrodes soit à la base de la quasi-totalité des applications industrielles de l'électrochimie et en constitue pour cette raison la partie centrale, celle qui est étudiée avec le plus d'attention, elle ne dispose pas encore d'une terminologie bien établie et communément adoptée. Sous ce rapport, on attache un intérêt particulier à la nomenclature proposée en 1950 par Bonhoeffer, Gerischer et Vetter et exposée en détail par Vetter en 1961. La classification des phénomènes qui font l'objet de la cinétique des processus aux électrodes, adoptée dans le présent manuel, est en accord avec la terminologie traditionnelle de la littérature électrochimique russe et soviétique. D'autre part, elle comporte quelques éléments de la nomenclature due à Bonhoeffer et à ses collaborateurs.

Par *réaction d'électrode globale* on entend l'ensemble des transformations des corps de départ en produits finals sous l'action du courant électrique. Ainsi, par exemple, la réaction cathodique globale conduisant à la déposition de l'argent à partir de l'ion cyanure complexe doit s'écrire:



$$Ag(CN)_2^- + e^- = [Ag] + 2CN^-$$

Les *réactions d'électrode individuelles* ou *particulières* représentent les transformations chimiques (électrochimiques) dont la somme traduit la réaction d'électrode globale *. Si la déposition cathodique de l'argent à partir de l'ion cyanure complexe se déroule par la voie I, la réaction d'électrode individuelle coïncidera pour une fois avec la réaction globale. Si le même processus se déroule par la voie II, la réaction d'électrode globale se trouvera composée de deux réactions d'électrode individuelles, et si le processus s'effectue suivant la voie III, il y en aura trois. Au moins une des réactions d'électrode individuelles doit donner lieu à un transfert d'électrons, c.-à-d. à leur gain ou leur perte par les entités participant à la réaction. Lorsqu'il s'agit d'une réduction (ou une oxydation) électrochimique de particules polyvalentes, on peut s'attendre à l'apparition de plusieurs stades de décharge ou d'ionisation. De ce fait, il est nécessaire

* La somme des réactions d'électrode pour les deux électrodes d'un système électrochimique donné constitue la réaction globale du système électrochimique. L'équation de cette dernière ne comporte point d'électrons, puisque dans chacune des deux réactions à l'électrode intervient un même nombre d'électrons, mais à l'une des électrodes ils sont gagnés par les particules ($z_c = z$), tandis qu'à l'autre ils sont perdus par celles-ci ($z_a = -z$).

dans le cas général de distinguer le nombre d'électrons z participant à la réaction globale et le nombre d'électrons z_i participant à l'i-ième réaction individuelle.

Par *polarisation d'électrode* $\Delta\varepsilon$ on entend l'écart du potentiel, sous l'action du courant, par rapport au potentiel d'équilibre (ou réversible) ε_r ou par rapport au potentiel mixte ε_m * (en l'absence de courant extérieur), et cela quelle que soit la cause de cet écart. Etant donné que l'application d'un courant cathodique déplace le potentiel dans le sens négatif et l'application d'un courant anodique le déplace dans le sens positif, la polarisation cathodique sera toujours négative:

$$\Delta\varepsilon_{\text{cathode}} = \varepsilon_i - \varepsilon_r < 0$$

ou

$$\Delta\varepsilon_{\text{cathode}} = \varepsilon_i - \varepsilon_m < 0,$$

alors que la polarisation anodique est toujours positive:

$$\Delta\varepsilon_{\text{anode}} = \varepsilon_i - \varepsilon_r > 0$$

ou

$$\Delta\varepsilon_{\text{anode}} = \varepsilon_i - \varepsilon_m > 0.$$

Tandis qu'aucun doute ne plane en ce qui concerne le signe de la polarisation d'électrode, la question du signe à attribuer aux courants cathodique I_c et anodique I_a n'est pas résolue d'une façon univoque jusqu'à présent. En conformité avec l'esprit de la Convention de Stockholm au sujet des potentiels d'électrode, le courant cathodique sera considéré comme positif et le courant anodique comme négatif.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué plus haut, le stade déterminant la vitesse du processus à l'électrode dans son ensemble est appelé *stade lent* ou *stade modérateur*. Le caractère lent de tel ou tel stade est la cause directe de la polarisation d'électrode. Si l'on connaît la nature du stade lent, c.-à-d. que si la cause de l'apparition de la polarisation est claire, il sera préférable d'employer, au lieu du terme de polarisation, les termes de *surtension d'électrode* ou de *surtension* tout court.

La surtension c'est donc une polarisation d'électrode due au déroulement lent d'un stade bien déterminé du phénomène d'électrode global. Le terme de surtension est employé très souvent en combinaison avec le nom du protagoniste de la réaction d'électrode dont la polarisation est envisagée. C'est ainsi qu'il est admis de parler d'une *surtension d'hydrogène* et d'une *surtension métallique*. En plus,

* La grandeur $\Delta\varepsilon$ serait improprement appelée polarisation, comme le fait, par exemple, Vetter, car le potentiel mixte ε_m à partir duquel est mesurée $\Delta\varepsilon_m$ correspond déjà à un état polarisé de l'électrode (dans le sens anodique à partir de ${}_2\varepsilon_r$ et dans le sens cathodique à partir de ${}_1\varepsilon_r$).

on sous-entend habituellement qu'il s'agit d'une polarisation spécifique pour la réaction considérée et non d'une surtension de diffusion.

Suivant la nature du stade lent, on peut distinguer plusieurs sortes de surtensions. Comme il ressort des exemples qui viennent d'être envisagés, un des stades obligatoires de tout processus à l'électrode est le transport des entités participant à la réaction vers l'interface électrode-électrolyte ou dans le sens inverse. Si le stade en question est freiné, les concentrations (ou les activités) au voisinage de l'électrode de tous (ou de certains) corps réagissants deviendront différentes de leurs concentrations (activités) initiales par suite du passage du courant. Comme le potentiel d'électrode est déterminé par la composition de la solution adjacente à la surface de l'électrode, il est clair que le changement de composition de la solution fera varier aussi la valeur du potentiel, autrement dit on verra apparaître une polarisation d'électrode. Un déroulement lent du stade purement chimique qu'est la réaction précédant l'acte de décharge ou y succédant, a aussi comme résultat immédiat une modification des activités (concentrations) des entités participant à la réaction d'électrode au voisinage de la surface de l'électrode, ce qui entraîne les variations correspondantes du potentiel d'électrode, autrement dit l'apparition d'une polarisation. La polarisation due au freinage dans les stades de transport et de transformation chimique peut être nommée *polarisation de concentration* $\Delta\varepsilon_c$. Le cas particulier de la polarisation de concentration où tous les stades du processus à l'électrode, sauf le stade de transport, s'effectuent d'une façon réversible correspond à la *surtension de transport* ou (terme quelque peu impropre) à la *surtension de diffusion* η_d. Un autre cas particulier de la polarisation de concentration est réalisé lorsque tous les stades du processus à l'électrode, sauf celui de transformation purement chimique, s'effectuent d'une façon réversible. Cette sorte de polarisation de concentration peut être appelée *surtension chimique* η_{ch} ou *surtension réactionnelle* η_r.

Nous avons déjà signalé que tout phénomène à l'électrode comporte au moins un stade donnant lieu à un passage d'électrons à travers l'interface électrode-électrolyte. Il y a intérêt à appeler *surtension électrochimique* $\eta_{él}$ la polarisation d'électrode due à un déroulement lent de ce stade, puisque c'est justement le stade de passage d'électrons qui est un acte électrochimique proprement dit. Pour désigner cette sorte de surtension, on fait aussi largement usage des termes de *décharge lente* ou de *surtension de transfert d'électrons.* Enfin, le caractère ralenti du stade de construction ou de destruction du réseau cristallin, ainsi que le caractère ralenti du passage d'une variété (moins stable) à une autre (plus stable dans des conditions données) correspondent à la *surtension de phase* η_{ph}. Les variations de la concentration au voisinage de la surface de l'électrode ne revê-

tent qu'une importance secondaire pour l'apparition d'une surtension électrochimique et d'une surtension de phase. Un rôle beaucoup moins effacé est joué en l'occurrence par la variation d'énergie d'activation du processus en question. C'est la raison pour laquelle la surtension électrochimique et la surtension de phase sont souvent réunies sous le nom générique de *polarisation d'activation* $\Delta\varepsilon_{ac}$.

Dans le cas général, l'écart du potentiel d'électrode à sa valeur d'équilibre sous l'action du courant résulte de la superposition de tous les types de surtension, soit

$$\Delta\varepsilon_i = \eta_d + \eta_r + \eta_{él} + \eta_{ph}$$

ou

$$\Delta\varepsilon_i = \Delta\varepsilon_c + \Delta\varepsilon_{ac} = \eta_d + \eta_r + \eta_{él} + \eta_{ph}. \quad (13.8)$$

Toutefois, on peut trouver des phénomènes aux électrodes et créer des conditions où le rôle prépondérant sera joué par un seul type de surtension.

La subdivision de la polarisation en polarisation de concentration et en polarisation d'activation est en quelque sorte conventionnelle. C'est ainsi que la surtension de phase, classée dans la polarisation d'activation, dépend notablement de la concentration des particules intermédiaires et, en ce sens, elle peut être rattachée à la polarisation de concentration. La vitesse d'un stade purement chimique est fonction, pour autant que l'on sache, de la valeur correspondante de l'énergie d'activation. La surtension chimique ou réactionnelle, définie plus haut comme un cas particulier de la polarisation de concentration, peut être classée également, avec suffisamment de bien-fondé, dans la polarisation d'activation. La surtension due au caractère ralenti du stade chimique est donc pour ainsi dire un élément de liaison entre la polarisation de concentration et celle d'activation.

CHAPITRE XIV

POLARISATION DE CONCENTRATION

Les freinages aux stades de transport et de transformation purement chimique entraînent un changement de concentration des entités participant à la réaction d'électrode au voisinage de l'électrode *. Il en résulte un changement du potentiel d'équilibre de l'électrode et l'apparition d'une polarisation de concentration. En outre, on voit aussi se modifier la concentration des particules participant aux autres stades du processus à l'électrode, notamment à l'acte de décharge, ce qui doit être pris en considération au cours de l'examen de la cinétique de ces stades. L'influence qu'exerce la polarisation de concentration sur la cinétique du phénomène à l'électrode dans son ensemble et sur la valeur du potentiel d'une électrode parcourue par un courant ne peut être négligée que si la réaction électrochimique se déroule à de faibles vitesses, c.-à-d. en cas de faibles densités de courant. En revanche, si les densités de courant sont fortes, les stades de transport peuvent déterminer la vitesse du phénomène à l'électrode global.

14.1. Surtension de diffusion

14.1.1. NOTION DE SURTENSION DE DIFFUSION

On appelle *surtension de diffusion* η_d l'écart du potentiel d'une électrode parcourue par un courant ε_i par rapport au potentiel d'équilibre ε_r, écart dû au caractère ralenti du stade de transport des entités participant à la réaction d'électrode.

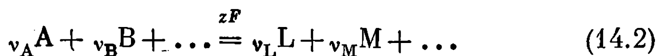
Si les autres stades de la réaction à l'électrode s'effectuent d'une façon réversible ou à des vitesses incomparablement supérieures à celle du stade de transport, la totalité de la variation du potentiel d'électrode due au passage du courant i peut être identifiée à la surtension de diffusion. Dans ce cas, pour la surtension de diffusion

* L'expression « au voisinage de l'électrode » se rapporte à la couche de solution adjacente à la surface de l'électrode et qui est directement entraînée dans l'échange de charges entre l'électrode et la solution, c.-à-d. qu'elle détermine la valeur du potentiel d'électrode.

sera valable l'équation (13.6) mise sous la forme de

$$\eta_d = \varepsilon_i - \varepsilon_r. \qquad (14.1)$$

Toutefois, l'écart du potentiel par rapport au potentiel d'équilibre résulte ici des seuls facteurs de concentration et, pour cette raison, le potentiel d'une électrode parcourue par un courant ε_i peut être considéré comme une nouvelle valeur du potentiel d'équilibre, ε'_r, différente de la valeur primitive ε_r seulement par le fait qu'elle correspond maintenant à d'autres valeurs de la concentration ou, plus précisément, des activités qu'ont les entités participant à la réaction à l'électrode. En d'autres termes, afin de pouvoir décrire la surtension de diffusion en tant que phénomène quasi équilibré, il est possible de recourir à la méthode purement thermodynamique. Dans ce cas, il n'y a que l'état initial et l'état final du système qui comptent, alors que les voies de transition entre ces états, de même que le mécanisme par lequel s'accomplit la transition, sont sans importance. Soit une réaction intervenant à l'électrode



$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots \overset{zF}{=} \nu_L L + \nu_M M + \ldots \qquad (14.2)$$

les activités des corps correspondants étant égales à a_A, a_B, a_L et a_M. Le potentiel d'équilibre ε_r sera alors décrit par

$$\varepsilon_r = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}} \qquad (14.3)$$

ou

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \ln a_j.$$

L'imposition d'un courant i fera changer la composition de la solution au voisinage de l'électrode et, après un certain laps de temps et notamment lorsqu'un état stationnaire aura été atteint, les activités des entités participant à la réaction à l'électrode prendront, dans la couche de solution adjacente à l'électrode, des valeurs nouvelles et constantes a'_A, a'_B, a'_L et a'_M. Le potentiel d'équilibre ε'_r sera alors traduit par

$$\varepsilon'_r = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'^{\nu_A}_A a'^{\nu_B}_B}{a'^{\nu_L}_L a'^{\nu_M}_M} \qquad (14.4)$$

ou

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \sum \nu'_j \ln a'_j.$$

La substitution de (14.3) et de (14.4) dans (14.1) donnera l'équation générale de la surtension de diffusion

$$\eta_d = \varepsilon_i - \varepsilon_r = \varepsilon_r' - \varepsilon_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left(\frac{a_A'}{a_A}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B'}{a_B}\right)^{\nu_B}}{\left(\frac{a_L'}{a_L}\right)^{\nu_L} \left(\frac{a_M'}{a_M}\right)^{\nu_M}}, \tag{14.5}$$

laquelle peut être récrite, si l'on attribue des valeurs positives aux coefficients stœchiométriques des corps de départ et des valeurs négatives à ceux des produits de la réaction, sous la forme suivante:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \ln \frac{a_j'}{a_j}. \tag{14.6}$$

Il s'ensuit que pour écrire l'équation traduisant la surtension de diffusion, il suffit de connaître la réaction d'électrode globale. C'est ainsi que pour la réaction



$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \tag{14.7}$$

l'équation (14.5) se voit simplifier:

$$\eta_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}'/a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}'/a_{Fe^{2+}}}, \tag{14.8}$$

Pour le processus cathodique (réduction des ions ferriques en ions ferreux), $a_{Fe^{3+}}' < a_{Fe^{3+}}$, alors que $a_{Fe^{2+}}' > a_{Fe^{2+}}$ et la valeur de la surtension de diffusion cathodique sera négative. Pour le processus anodique (oxydation des ions fer divalents en ions trivalents), $a_{Fe^{3+}}' > a_{Fe^{3+}}$, tandis que $a_{Fe^{2+}}' < a_{Fe^{2+}}$ et la valeur de la surtension de diffusion anodique sera positive.

La surtension de diffusion correspondant à la réaction

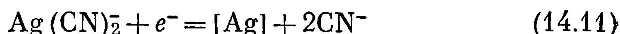


$$Ag^+ + e^- = [Ag] \tag{14.9}$$

est décrite par l'équation

$$\eta_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}'}{a_{Ag^+}}, \tag{14.10}$$

et celle qui correspond à une réaction mettant en jeu les ions argent complexes



$$Ag(CN)_2^- + e^- = [Ag] + 2CN^- \tag{14.11}$$

se traduira par l'équation

$$\eta_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag(CN)_2^-}'/a_{Ag(CN)_2^-}}{(a_{CN^-}'/a_{CN^-})^2}. \tag{14.12}$$

Dans tous ces cas, la modification de la composition de l'électrolyte au voisinage de l'électrode est telle que la valeur de la surtension de diffusion correspondant à la polarisation cathodique sera négative,

et celle qui correspond à la polarisation anodique sera positive. Si, par exemple, la réaction (14.9) se déroule dans le sens cathodique, la solution au voisinage de l'électrode s'appauvrira en ions argent: $a'_{Ag^+} < a_{Ag^+}$ et $\eta_{d(c)} < 0$. Par contre, si cette même réaction s'effectue dans le sens anodique, la concentration des ions argent au voisinage de l'électrode se voit augmenter: $a'_{Ag^+} > a_{Ag^+}$ et $\eta_{d(a)} > > 0$. Les variations de la composition de la solution décrites ont été découvertes expérimentalement par Samartsev (1932-1934) qui avait employé à cet effet une méthode interférométrique modifiée. Dans le but d'étudier l'état de l'électrolyte au voisinage de l'électrode, en tant que fonction du courant polarisant, on a aussi pratiqué ultérieurement d'autres méthodes, notamment la *méthode schlieren* (ou *strioscopie*) et l'observation des particules en suspension dont la distribution dépend de la densité de la solution et également de la concentration de celle-ci, ainsi que du caractère du mouvement du liquide. Toutes ces observations ont permis de donner une confirmation qualitative de l'équation générale pour la surtension de diffusion. Il faut cependant souligner que les équations (14.5) ou (14.6) sont déduites à partir de considérations thermodynamiques d'ordre général et ne peuvent, de ce fait, traduire la cinétique du processus, c.-à-d. qu'elles ne permettent pas de rattacher la valeur de la surtension de diffusion, qui donne la mesure de l'irréversibilité du processus, à l'intensité du courant en tant que mesure de la vitesse du processus. Pour mener à bien ce problème, il est nécessaire de formuler certaines suppositions au sujet de la nature du phénomène de transport et d'essayer de simuler le modèle de la couche limite qui est le siège du processus en question.

La livraison des corps de départ vers la surface de l'électrode et leur évacuation de la zone de réaction d'électrode s'effectuent, si aucune transformation chimique intermédiaire n'intervient, par trois voies: migration, diffusion moléculaire et convection.

La *migration* est un déplacement d'ions (ou d'autres particules chargées) sous l'action d'un gradient de champ électrique $d\psi/dx$ engendré au sein de l'électrolyte lors du passage d'un courant à travers le système électrochimique. La migration d'ions a été envisagée au *Chapitre IV* où l'on a vu que le sens de mouvement de l'ion j dans un champ électrique est déterminé par le signe de sa charge z_j et que la vitesse de migration dépend de son nombre de transport t_j dans des conditions données. Puisque $t_j = \lambda_j/\sum \lambda_j$, on en déduit qu'en présence d'un excès d'électrolyte étranger (c.-à-d. d'un électrolyte n'intervenant pas directement dans la réaction à l'électrode) le nombre de transport de l'espèce ionique considérée tend vers zéro et que l'apport de migration au processus de transport global peut être négligé.

La *diffusion moléculaire* est un déplacement de particules sous l'action d'un gradient de potentiel chimique $d\mu/dx$ ou, approximati-

vement, d'un gradient de concentration dc/dx qui apparaît dans une solution par suite de son hétérogénéité qualitative ou quantitative. La diffusion moléculaire a été étudiée au *Chapitre VI* où ont été déduites les lois de Fick qui décrivent ce phénomène.

La *diffusion par convection* est un transfert des particules de soluté avec le flux de liquide. Le mouvement du liquide apparaît d'ailleurs soit spontanément, par suite des différences de densité de la solution

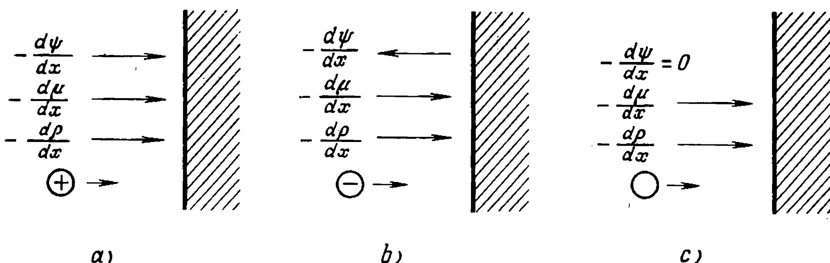


Fig. 46. Schéma de transport des particules vers la surface de la cathode en l'absence d'électrolyte indifférent:
a — cations; *b* — anions et *c* — particules non chargées

dans ses portions diverses, c.-à-d. par suite de l'existence d'un gradient de densité $d\rho/dx$ (*convection naturelle*), soit est provoqué par agitation et circulation (*convection forcée*).

Suivant le sens de la réaction (cathodique ou anodique), le signe de la charge des particules y intervenant (cations, anions, particules non chargées) et le rôle qu'elles jouent dans la réaction à l'électrode (corps de départ ou produits finals, participants directs à l'acte d'échange de charges avec l'électrode ou participants indirects, comme c'est le cas des ligands des particules complexes), plusieurs cas peuvent être envisagés en ce qui concerne la superposition de la migration, de la diffusion et de la convection dans le phénomène de transport.

La figure 46 représente schématiquement la superposition de ces trois modes de transport de particules lors d'une réduction cathodique des cations, des anions et des molécules dans les solutions ne contenant pas d'électrolyte étranger en excès. S'il s'agit de la réduction des particules chargées positivement (v. fig. 46, *a*), leur transfert à la cathode s'effectuera par migration, par diffusion et par convection, les flux de chacune d'elles étant dirigés dans un même sens. En cas de réduction des anions (v. fig. 46, *b*), leur passage à la cathode s'effectue par diffusion et par convection; la migration des anions, par contre, les éloigne de la surface de l'électrode. En cas de réduction des particules non chargées (v. fig. 46, *c*), la migration est nulle. En cas d'oxydation anodique, la migration s'opposera au

passage des cations à l'électrode; le transport des anions est assuré par la migration, par la diffusion et par la convection, et lors de l'oxydation de corps organiques, par la diffusion et par la convection.

14.1.2. THÉORIE DE LA SURTENSION DE DIFFUSION ABSTRACTION FAITE DE LA CONVECTION

La première théorie quantitative de la surtension de diffusion, élaborée principalement par Nernst et Brünner à la frontière du XIX[e] et du XX[e] siècles (1888-1904), ne faisait entrer en ligne de compte que la migration des ions et leur diffusion. Selon la théorie de Nernst-Brünner, toute la variation de composition de l'électrolyte intervient exclusivement dans une mince couche de solution

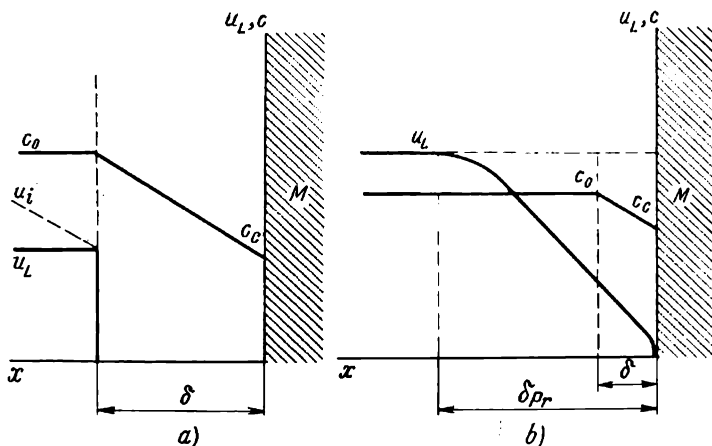


Fig. 47. Variations schématiques de la vitesse de mouvement du liquide u_L et de la concentration c du corps au voisinage de la surface cathodique:
a) abstraction faite de la convection; *b*) compte tenu de la convection

adjacente à l'électrode, à savoir dans la couche de diffusion δ. Cette couche est considérée comme immobile. Elle n'est entraînée dans aucun déplacement du liquide, survenant à l'intérieur d'un système donné. Le modèle de la couche de diffusion de Nernst-Brünner est représenté schématiquement par la figure 47, *a*. La variation de concentration de l'électrolyte, dont l'un des ions prend part à la réaction d'électrode, s'effectue dans cette couche suivant une ligne droite à partir d'une certaine valeur c_0 (correspondant à la concentration dans la profondeur de la solution) jusqu'à c' (concentration au voisinage de l'électrode; sur la figure 47, *a* jusqu'à c_c, car il s'agit là d'un processus cathodique). Le gradient de concentration déterminant la vitesse de la diffusion est donc égal à $(c_0 - c_c)/\delta$. Enfin,

cette théorie admet que les concentrations et les activités coïncident (bien que cette supposition n'ait pas été avancée par ses auteurs, puisque la notion d'activité n'existait pas encore à l'époque) et que les nombres de transport ne dépendent pas de la concentration de la solution. Cette dernière supposition ne se justifie que dans le cas des solutions contenant un électrolyte binaire, les mobilités de ses ions y étant presque identiques (v. *Tableaux 24* et *25*). On a donc intérêt à envisager les principes fondamentaux de la théorie de la surtension de diffusion due à Nernst-Brünner en prenant comme exemple un système



$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgNO_3} \mid \mathrm{Ag}$$

constitué par deux électrodes d'argent et une solution de nitrate d'argent, électrolyte binaire dont les nombres de transport ne dépendent presque pas de la concentration.

Posons que l'électrolyte du système choisi est traversé par un courant de gauche à droite. L'électrode de gauche sera alors l'anode et l'argent doit passer sous forme d'ions de cette électrode à la solution, alors que l'électrode de droite sera la cathode et elle doit être le siège de la décharge des ions argent, conduisant à l'argent métallique. La circulation d'une quantité d'électricité égale à un faraday, à condition que le rendement en courant soit de 100 %, fait passer de la solution à l'électrode, par suite de la décharge, un ion-gramme d'argent. Le temps τ pendant lequel s'effectue ce passage est donné par

$$\tau = \frac{F}{I}.$$

Il en découle que du fait du processus électrochimique la teneur de la solution en argent au voisinage de la cathode baisse à une vitesse de

$$-\frac{1}{\tau} = -\frac{I}{F}.$$

En même temps, le passage d'un faraday apporte à l'électrode t_+ ions-grammes d'argent par suite du transfert. La vitesse d'accroissement par transport de la teneur en argent au voisinage de la cathode sera égale, pour une intensité de courant I, à

$$\frac{t_+}{\tau} = t_+ \frac{I}{F}.$$

On a généralement $t_j < 1$ et la migration ne peut compenser la perte de la concentration en ions argent due à leur décharge. Il en résulte l'abaissement de la concentration au voisinage de la cathode jusqu'à c_c par rapport à c_0 dans la profondeur de la solution, qui fait apparaître un gradient de concentration et provoque une diffusion inter-

venant dans le sens solution-électrode à une vitesse de

$$\Delta_+\Omega\,\frac{c_0-c_c}{\delta},$$

où Δ_+ = le coefficient de diffusion des ions argent
Ω = la macrosurface de l'interface électrode-électrolyte, déterminée par les dimensions géométriques de l'électrode.

Dès que l'état stationnaire (auquel correspond une valeur bien déterminée de c_c qui dépend de l'intensité du courant) est atteint, la vitesse de transport des ions argent à partir de la couche adjacente à la cathode et la vitesse de leur transport vers cette couche deviendront égales, soit

$$-\frac{I}{F}+t_+\frac{I}{F}+\Delta_+\Omega\,\frac{c_0-c_c}{\delta}=0. \qquad (14.13)$$

On peut trouver à partir de (14.13) la concentration c_c au voisinage de la cathode pour une intensité du courant I ou pour une densité de courant i:

$$c_c=c_0-\frac{(1-t_+)\,\delta}{F\Delta_+\Omega}I=c_0-\frac{(1-t_+)\,\delta}{F\Delta_+}\,i. \qquad (14.14)$$

L'équation (14.13) permet également de trouver la valeur de la densité de courant i qui correspond à la concentration c_c dans la couche adjacente à la cathode

$$i=F\Delta_+\frac{1}{1-t_+}\cdot\frac{c_0-c_c}{\delta}. \qquad (14.15)$$

La substitution de la valeur de c_c tirée de (14.14) dans (14.10) et le remplacement de a_{Ag^+} par $c_0 f_0$ donne

$$_c\eta_d=\frac{RT}{F}\ln\left[1-\frac{(1-t_+)\,\delta}{F\Delta_+c_0}\right]\frac{f_c}{f_0}$$

ou, pour $f_c = f_0$,

$$_c\eta_d=\frac{RT}{F}\ln\left[1-\frac{(1-t_+)\,\delta}{F\Delta_+c_0}\,i\right]. \qquad (14.16)$$

Dans le cas d'un électrolyte binaire MA, les charges ioniques duquel sont égales à z, on peut écrire, au lieu de (14.16),

$$_c\eta_d=\frac{RT}{zF}\ln\left[1-\frac{(1-t_+)\,\delta}{zF\Delta_+c_0}\,i\right]. \qquad (14.17)$$

Des considérations analogues nous donnent pour un processus anodique les équations

$$_a\eta_d=\frac{RT}{F}\ln\left(1+\frac{(1-t_+)\,\delta}{F\Delta_+c_0}\,i\right), \qquad (14.18)$$

pour la formation de cations monovalents, et

$$ {}_a\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 + \frac{(1 - t_+)\,\delta}{zF\Delta_+ c_0}\, i \right) \qquad (14.19) $$

pour la formation de cations de charge z.

Si l'on prend en compte que dans le second terme de l'expression logarithmique le facteur précédant la densité de courant ne dépend pas de la valeur de cette dernière et demeure constant pour une réaction d'électrode donnée et pour une température constante, on pourra mettre les équations (14.16) à (14.19) sous la forme suivante :

$$ \eta_d = \frac{RT}{zF} \ln (1 \pm k_d i), \qquad (14.20) $$

où

$$ k_d = \frac{(1 - t_+)\,\delta}{zF\Delta_+ c_0}, \qquad (14.21) $$

Dans l'équation (14.20) les signes moins et plus se rapportent au processus cathodique et au processus anodique respectivement.

En partant des équilibres aux électrodes, on peut déduire les équations traduisant aussi la relation entre la surtension de diffusion et la densité de courant pour des réactions d'électrode plus complexes. Pour chaque entité j participant à la réaction d'électrode, on obtient une expression analogue à (14.20) ; en plus, comme il ressort de l'équation générale pour la surtension de diffusion (14.6), l'expression logarithmique entrera dans l'équation recherchée à une puissance ν_j correspondant au facteur stœchiométrique d'une espèce de particules donnée, c.-à-d. que sous forme générale on aura

$$ \eta_d = \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \ln (1 \pm {}_jk_d i). \qquad (14.22) $$

Le second membre de l'équation (14.22) peut être développé en série

$$ \eta_d = \pm \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \ln (1 + {}_jk_d i) = $$

$$ = \pm \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \; {}_jk_d i - \frac{RT}{2zF} \sum \nu_j ({}_jk_d i)^2 \pm \frac{RT}{3zF} \sum \nu_j ({}_jk_d i)^3 \ldots $$

et, pour $\eta_d \to 0$ et $i \to 0$, on peut négliger tous les termes de cette série, sauf le premier

$$ \eta_d = \pm \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \; {}_jk_d i. \qquad (14.23) $$

On constate que la surtension de diffusion est dans ce cas une fonction linéaire de la densité de courant. La dérivée

$$ \left(\frac{\partial \eta_d}{\partial i} \right)_{\substack{\eta_d \to 0 \\ i \to 0}} = \pm \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \; {}_jk_d = R_d \qquad (14.24) $$

a la dimension de la résistance et s'appelle *résistance de polarisation à la surtension de diffusion* R_d, elle est déterminée par les rapports stœchiométriques de la réaction d'électrode et la grandeur k_d ou la densité de courant limite.

Avec l'augmentation de la densité de courant cathodique, la surtension de diffusion s'accroîtra progressivement jusqu'à ce que le produit ${}_jk_di$ devienne voisin de l'unité. Dans ces conditions, une augmentation supplémentaire même insignifiante de la densité de courant provoque un décalage appréciable du potentiel dans le sens négatif et pour ${}_jk_di = 1$ la surtension de diffusion cathodique doit devenir une quantité négative infiniment grande ${}_c\eta_d = -\infty$ (fig. 48). La densité de courant correspondant à ces conditions s'appelle *densité de courant de diffusion cathodique limite*:

$$ {}_di_{l(j)} = \frac{1}{{}_jk_d}. \qquad (14.25)$$

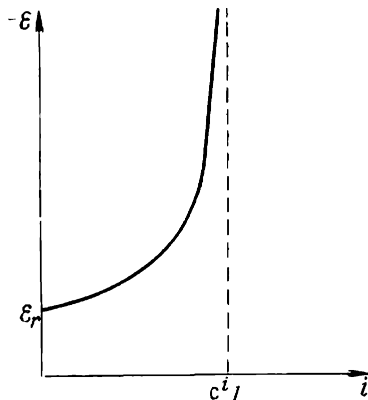


Fig. 48. Courbe représentative de variation du potentiel de la cathode, qui s'effectue en fonction de la densité de courant et a pour cause la surtension de diffusion

La densité de courant cathodique limite est atteinte lorsque la couche d'électrolyte adjacente à la cathode se trouve totalement épuisée en ions à décharger, c.-à-d. à $c_c = 0$ *. C'est ce qui ressort de la confrontation de l'équation (14.26)

$$ {}_di_{l(j)} = \frac{1}{{}_jk_d} = zF\Delta_+ \frac{1}{1-t_+} \cdot \frac{c_0}{\delta}, \qquad (14.26)$$

résultant de (14.21) et de (14.25), avec l'équation (14.15) récrite pour les ions de charge z:

$$ i_{d(j)} = zF\Delta_+ \frac{1}{1-t_+} \cdot \frac{c_0 - c_c}{\delta}. \qquad (14.27)$$

Pour la densité de courant limite, le gradient de concentration

$$ \left(-\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c_c}{\delta} \right)_{i \to i_l} \to \frac{c_0}{\delta} $$

et partant la vitesse de diffusion atteignent une valeur limite. Toute nouvelle augmentation de la densité de courant est impossible

* On peut aussi aboutir à cette conclusion en partant de l'équation générale pour la surtension de diffusion (14.6). En effet, si dans le numérateur de (14.6) on pose égale à zéro l'activité d'une entité quelconque participant à la réaction, la surtension deviendra une valeur négative infiniment grande.

et, de cette manière, la diffusion pose une limite à l'augmentation de vitesse d'une réaction d'électrode donnée. Toutefois, le décalage de potentiel observé dans le domaine de la densité de courant limite est susceptible de déclencher quelque nouvelle réaction cathodique, dont le potentiel d'équilibre soit plus électronégatif que celui de la réaction primitive, ce qui rendra possible une nouvelle augmentation de la densité de courant.

Il ressort des équations (14.26) et (14.27) que

$$\frac{di_c}{di_{l(c)}} = \frac{c_0 - c_c}{c_0} = 1 - \frac{c_c}{c_0} \qquad (14.28)$$

ou

$$\frac{c_c}{c_0} = 1 - \frac{di_c}{di_{l(c)}}. \qquad (14.29)$$

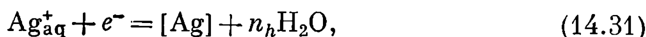
La mise en œuvre de ces relations en combinaison avec l'équation fondamentale (14.6) permet de déduire la relation entre la surtension de diffusion et la densité de courant. Au lieu de (14.20), on peut écrire pour le phénomène cathodique

$$_c\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{di_{l(c)}}\right). \qquad (14.30)$$

A partir de cette équation on pourra calculer la valeur de la surtension de diffusion $_c\eta_d$ pour n'importe quelle densité de courant i si l'on connaît la densité de courant limite. L'équation pour la surtension de diffusion anodique, mise sous sa forme la plus simple

$$_a\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln(1 + k_d i),$$

montre que $_a\eta_d$ croît de façon monotone avec l'augmentation de la densité de courant. Dès lors, on pourrait croire qu'à la différence du phénomène cathodique il ne devrait pas exister en l'occurrence une densité de courant limite. Or, l'expérience montre qu'en cas de dissolution anodique d'un métal la courbe de polarisation accuse également l'apparition d'une portion correspondant au courant limite, et même on assiste parfois à une chute de densité de courant, dès qu'un certain potentiel est atteint. Une des causes de cette divergence entre la théorie et l'expérience réside dans les simplifications admises au cours de l'étude des réactions aux électrodes, notamment l'hypothèse selon laquelle lors de la dissolution anodique d'un métal, par exemple de l'argent, il y aurait formation d'ions libres. Or, en réalité, la totalité des ions sont plus ou moins hydratés. Compte tenu de l'hydratation, on devrait récrire la réaction (14.9) de la manière suivante:



$$Ag^+_{aq} + e^- = [Ag] + n_h H_2O, \qquad (14.31)$$

où Ag^+_{aq} sont les ions argent hydratés qui contiennent dans leur couche d'hydratation interne n_h molécules d'eau. L'équation géné-

rale pour la surtension de diffusion (14.5), appliquée au cas considéré, doit être récrite comme suit :

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_{Ag^+_{aq}}/a_{Ag^+_{aq}}}{(a'_{H_2O}/a_{H_2O})^{n_h}}, \qquad (14.32)$$

et pour chaque entité participant à la réaction, à savoir pour les ions Ag^+_{aq} et pour les molécules d'eau, il est nécessaire d'établir des bilans d'électrode. S'agissant des ions argent, les balances pour les réactions (14.9) et (14.31) coïncident. En procédant à l'établissement du bilan pour les molécules d'eau, il ne faut tenir compte que des molécules qui sont liées au cours de la réaction d'électrode se déroulant à une vitesse de

$$-n_h \frac{1}{F},$$

et de la diffusion dont la vitesse, dans les conditions fixes, est égale à

$$\Delta_{H_2O}\Omega \frac{c^0_{H_2O} - c_{H_2O}}{\delta}.$$

La migration des molécules d'eau, qui sont des particules non chargées, est nulle, et l'on peut faire abstraction, en première approximation, de leur transfert avec les ions argent et les ions nitrate. Dès que l'état stationnaire est atteint, on a

$$-n_h \frac{I}{F} + \Delta_{H_2O}\Omega \frac{c^0_{H_2O} - c_{H_2O}}{\delta} = 0$$

ou

$$c_{H_2O} = c^0_{H_2O} - \frac{n_h \delta I}{F \Delta_{H_2O}\Omega} = c^0_{H_2O} - \frac{n_h \delta i}{F \Delta_{H_2O}}. \qquad (14.33)$$

La substitution de $c_{Ag^+_{aq}} = c^0_{Ag^+_{aq}} + \frac{(1-t_+)\,\delta i}{F\Delta_+}$ à $a'_{Ag^+_{aq}}$ et de c_{H_2O}, tirée de (14.33) à a'_{H_2O} dans (14.32), donne

$$_a\eta_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{1 + \frac{(1-t_+)\,\delta i}{F\Delta_+ c^0_{Ag^+_{aq}}}}{\left(1 - \frac{n_h \delta}{F\Delta_{H_2O} c^0_{H_2O}}\, i\right)^{n_h}}. \qquad (14.34)$$

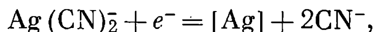
Il ressort de (14.34) qu'avec l'augmentation de la densité de courant une valeur limite de celle-ci peut être atteinte, qui correspond à

$$_d i_{l(a)} = F\Delta \frac{c^0_{H_2O}}{\delta n_h}. \qquad (14.35)$$

Cette densité de courant sera atteinte d'autant plus vite que le nombre d'hydratation n_h des aqua-ions argent en cours de formation

est plus grand ; elle doit correspondre à un état de l'électrolyte au voisinage de l'anode, pour lequel la quasi-totalité de l'eau se trouve liée par les ions formés.

En procédant de la sorte, il est possible d'obtenir pour la réaction



$$Ag(CN)_2^- + e^- = [Ag] + 2CN^-,$$

qui se déroule de droite à gauche, l'équation

$${}_a\eta_d = \frac{RT}{F}\ln\frac{1+k_d i}{\left(1-\frac{i}{{}_d i_{l(a)}}\right)^2}, \tag{14.36}$$

qui témoigne elle aussi de l'éventualité de l'existence d'une densité de courant anodique limite. La valeur de cette dernière

$${}_d i_{l(a)} = \frac{F\Delta_- c_0}{2(1-t)\delta} \tag{14.37}$$

correspond à l'épuisement total en ions CN^- de la couche adjacente à l'anode.

Il faut signaler qu'avant même l'établissement de la densité de courant limite, la concentration du composé en cours de formation atteint fréquemment, au voisinage de l'anode, la limite de solubilité c_s de ce composé, c.-à-d. qu'il se forme une solution saturée. Toute nouvelle augmentation de concentration devient alors impossible, le gradient de concentration atteint sa valeur maximale $\frac{c_s - c_0}{\delta}$ et, partant, on ne doit pas s'attendre non plus à une augmentation de la densité de courant anodique. Dans la solution saturée, une précipitation du sel de métal peut s'amorcer sur la surface solide la plus proche, c.-à-d. sur celle de l'électrode. La plupart des composés solides étant doués d'une faible conductibilité, le précipité de sel ainsi formé sera le siège d'une chute notable de tension. L'apparition d'une densité de courant limite apparente est souvent due à la formation, sur la surface, de composés contenant de l'oxygène. Dans tous ces cas, le décalage du potentiel dans le sens positif peut même s'accompagner d'un décroissement de la densité de courant anodique. Les phénomènes de ce genre représentent les diverses formes de passage du métal dans ce qu'on appelle *état passif*.

Vu ce qui vient d'être dit, la surtension de diffusion est déterminée en premier lieu par la valeur de la densité de courant limite ${}_d i_l$ ou par la valeur de la constante k_d. Selon la théorie de Nernst-Brünner, la densité de courant limite dépend avant tout, comme il ressort de l'équation (14.26), du coefficient de diffusion Δ_j des particules correspondantes, de leur charge z_j, de la concentration initiale c_j^0 (ou, ce qui revient au même, de la concentration au-delà des limites de la couche de diffusion) et de l'épaisseur de la couche de diffusion δ. Ainsi qu'il a été déjà signalé, les nombres de trans-

port t_j d'une espèce ionique donnée peuvent être rendus nuls ; en plus, la migration est nulle en cas de particules non chargées. Le coefficient de diffusion peut être soit calculé, soit emprunté aux données expérimentales. La détermination de la concentration initiale c_j^0 ne présente pas non plus de difficulté. La grandeur la moins déterminable est l'épaisseur de la couche de diffusion δ, qui ne peut être calculée dans le cadre de la théorie de Nernst-Brünner. On la détermine par voie expérimentale, le plus souvent à partir des mesures de la densité de courant limite. Les données expérimentales montrent que δ dépend très peu de la composition de la solution mais varie de façon appréciable avec un changement de régime de mouvement de l'électrolyte. Cette relation est exprimable par la formule empirique

$$\delta = \delta_0 \omega^{-n}, \tag{14.38}$$

où ω = la vitesse angulaire de rotation de l'électrode, égale à $2\pi m$ (m est le nombre de tours de l'électrode tournante par 1 s)
δ_0 = l'épaisseur de la couche de diffusion à une vitesse de rotation égale à l'unité
n = le nombre voisin de 0,5.

La valeur expérimentale de l'épaisseur de la couche de diffusion varie, suivant l'intensité de l'agitation, de 10^{-5} à 10^{-2} cm. Ces valeurs de δ sont incompatibles avec l'hypothèse de l'immobilité absolue de la solution dans la couche de diffusion. En effet, si tel était le cas, les forces qui s'exercent entre l'électrode et la solution et qui sont responsables de l'atténuation du mouvement devraient s'étendre à des centaines de milliers de couches moléculaires, ce qui est en contradiction avec toutes les données disponibles sur la nature des forces intermoléculaires et ne s'accorde pas avec les résultats des recherches électrocinétiques.

14.1.3. THÉORIE DE LA SURTENSION DE DIFFUSION COMPTE TENU DE LA DIFFUSION CONVECTIVE

Malgré les défauts inhérents à la théorie de Nernst-Brünner, tels que l'impossibilité d'un calcul théorique de la densité de courant limite ou l'inconsistance physique du modèle de la couche de diffusion, il fallut attendre près de quarante ans avant que surgisse une meilleure théorie de la surtension de diffusion. Les progrès réalisés dans ce domaine furent obtenus grâce à l'application aux phénomènes de diffusion des principes fondamentaux de transfert de chaleur et de masse, et en particulier, des lois de l'hydrodynamique.

La nouvelle théorie de la surtension de diffusion, qui est le fruit des travaux de nombreux savants, repose sur l'idée que la seule couche de solution immobile est celle qui se trouve au voisinage immédiat de la surface de l'électrode et possède une épaisseur de l'ordre de

quelques diamètres d'atome, grandeur infiniment plus petite que l'épaisseur de la couche de diffusion. Dans la couche de diffusion (ainsi qu'au-delà de celle-ci) la solution n'est point immobile. La vitesse de son mouvement varie, à mesure qu'on s'approche de l'électrode, de $u = u_L$ dans la profondeur de la solution jusqu'à $u = 0$ à la surface de l'électrode. Le changement de vitesse se produit dans une certaine couche, dite *couche limite* δ_l ou *couche de Prandtl* δ_{Pr}. Le transfert de mouvement d'une couche à l'autre est déterminé par la viscosité cinématique ν du liquide, qui représente le rapport de la viscosité γ du liquide à la densité ρ de celui-ci:

$$\nu = \frac{\gamma}{\rho}. \tag{14.39}$$

Pour la plupart des solutions, ν est de l'ordre de 10^{-2} cm$^2\cdot$s^{-1}. Le transfert du soluté d'une couche à l'autre, autrement dit la diffusion du soluté, est déterminé par le coefficient de diffusion Δ qui est généralement de l'ordre de 10^{-5} cm$^2\cdot$s^{-1}. Le transfert du mouvement est donc plus efficace que le transfert du soluté par diffusion et c'est pourquoi, si les valeurs de Δu_L et de Δc sont commensurables, le gradient de vitesse pourra être moindre que le gradient de concentration, c.-à-d. que l'épaisseur de la couche de Prandtl doit être supérieure à celle de la couche de diffusion: $\delta_{Pr} > \delta$. On a mis en évidence qu'il existe la relation suivante entre ces deux grandeurs:

$$\frac{\delta}{\delta_{Pr}} = \left(\frac{\Delta}{\nu}\right)^{1/3}. \tag{14.40}$$

En d'autres termes, l'épaisseur de la couche de diffusion constitue à peu près 0,1 de l'épaisseur de la couche de Prandtl:

$$\delta = \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^{1/3} \delta_{Pr} = \left(\frac{10^{-5}}{10^{-2}}\right)^{1/3} \delta_{Pr} \approx 0{,}1\delta_{Pr}. \tag{14.41}$$

Dans la couche δ la solution n'est pas immobile, mais la vitesse de son mouvement, en première approximation, varie de façon linéaire avec l'éloignement de la surface. La relation entre δ et δ_{Pr}, ainsi que les variations de u_L et de c avec la distance qui sépare le point considéré de l'électrode sont représentées schématiquement par la figure 47.

La valeur de δ doit dépendre, non seulement de la vitesse de mouvement du liquide, mais aussi de la configuration des électrodes dans leur ensemble ainsi que du mode d'accès du liquide à l'électrode.

Pour la convection naturelle due à l'existence d'un gradient de concentration et partant d'un gradient de densité de la solution, et pour une électrode en plaque tenue verticalement (c'est un cas très courant dans la pratique électrochimique et dont les cellules électrolytiques fixes et les accumulateurs constituent des exemples

types), on a déduit l'équation

$$\delta = \frac{1}{K}\left(\frac{\Delta\nu h}{\frac{1}{\rho}\cdot\frac{d\rho}{dc}\,\Delta c g}\right)^{1/4}, \tag{14.42}$$

où la constante K peut être, en moyenne, posée égale à 0,6; h est la distance comptée le long de la verticale à partir de l'extrémité inférieure de l'électrode (v. fig. 49, *a*); ρ, la densité de la solution; g, l'accélération de la pesanteur; Δc, la différence des concentrations au sein de la couche δ. L'équation (14.42) montre notamment que pour un système donné δ est fonction de la distance qui sépare le

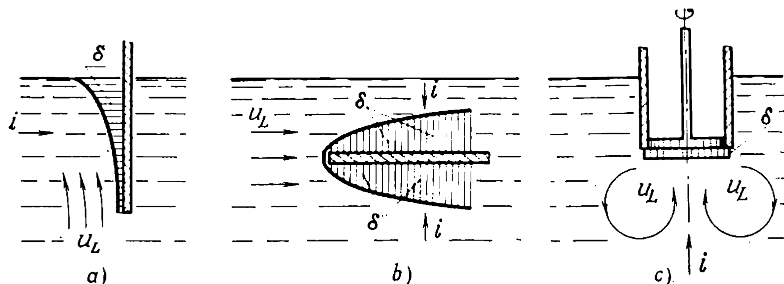


Fig. 49. Certains cas de diffusion par convection les plus courants dans la pratique électrochimique :

a — plaque verticale (cathode) mise en présence d'une convection naturelle; *b* — plaque horizontale (cathode) contournée par du liquide ; *c* — électrode tournante en forme de disque

point considéré sur l'électrode et l'extrémité inférieure de celle-ci, autrement dit fonction de la hauteur de l'électrode. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'extrémité inférieure, la valeur de δ croît proportionnellement à $h^{1/4}$, alors que la densité de courant et la densité de courant limite diminuent de façon correspondante *:

$$_h i_l = zFK\left(\frac{\frac{1}{\rho}\cdot\frac{d\rho}{dc}\,g}{\nu h}\right)^{1/4}\Delta^{3/4}c^{5/4}. \tag{14.43}$$

Il découle de l'équation (14.43) qu'en cas de convection naturelle la densité de courant limite dépend, contrairement à la théorie de Nernst-Brünner, du coefficient de diffusion en puissance de $^3/_4$ et de la concentration en puissance de $^5/_4$. Ces conclusions tirées de l'équation (14.43) ont été récemment confirmées par des expériences directes.

Pour un autre cas particulier, fréquent lui aussi, lorsqu'un écoulement laminaire du liquide vient, d'un côté, en contact avec une

* Pour la densité de courant limite, $\Delta c = c$, car $c_c = 0$.

électrode en plaque (fig. 49), δ est déterminée à partir de l'équation

$$\delta = 3x^{1/2}u_L^{-1/2}\nu^{1/6}\Delta^{1/3}, \tag{14.44}$$

où x = la distance comptée le long de l'horizontale à partir de l'arête d'électrode entrant en contact avec la solution qui arrive

u_L = la vitesse d'écoulement du liquide dans une direction parallèle au plan de l'électrode et à une distance infiniment grande de celle-ci.

L'équation (14.44) s'accorde avec une relation, trouvée par voie expérimentale, entre l'épaisseur de la couche de diffusion et l'intensité de l'agitation. Dans des conditions données, l'équation

$$_x i_l = \frac{1}{3} zFu_L^{1/2}\nu^{-1/6}\Delta^{2/3}c_0x^{-1/2} \tag{14.45}$$

est valable pour la densité de courant limite dans le point x. Dans ce cas, la relation entre la densité de courant limite et le coefficient de diffusion est elle aussi différente de celle qui est donnée dans la théorie de Nernst-Brünner.

Un troisième cas de diffusion convective se présente quand on met en œuvre une électrode circulaire (en forme de disque) tournante (v. fig. 49, c). Une particularité de cette électrode, comme Lévitch l'a montré, réside dans la constance de l'épaisseur de la couche de diffusion à tous points de la surface de l'électrode, à la seule condition que $\delta < r$, où r est le rayon de l'électrode circulaire tournante. L'équation pour l'épaisseur de la couche de diffusion dans les conditions d'un écoulement laminaire

$$\delta = 1{,}61\,\omega^{-1/2}\nu^{1/6}\Delta^{1/2} \tag{14.46}$$

est donc valable aussi bien pour tout point sur l'électrode circulaire que pour l'électrode dans son ensemble.

La densité de courant limite à l'électrode circulaire tournante est décrite par

$$_d i_l = 0{,}62zF\omega^{1/2}\nu^{-1/6}\Delta^{1/2}c_0. \tag{14.47}$$

Au *Chapitre XIX* on envisagera un autre cas important où se manifeste la diffusion convective, à savoir l'électrode à goutte de mercure.

Les conditions de la diffusion convective sont beaucoup plus complexes dans le cas d'un écoulement turbulent du liquide. Ici on ne dispose pas encore d'une théorie quantitative suffisamment élaborée, si bien qu'il est peu probable que l'exposé de cette question soit utile dans le cadre du présent manuel.

Toutes les équations citées plus haut se rapportent à la surtension de diffusion dans les conditions où un état stationnaire est atteint, c.-à-d. un état caractérisé par le fait que le gradient de concentration ne varie pas dans le temps et que l'épaisseur de la couche de diffusion

reste constante. Le temps requis pour que cet état stationnaire soit atteint est très court, mais il est tout de même une grandeur finie qui dépend de plusieurs facteurs, en premier lieu de la densité de courant et de la concentration en électrolyte. L'étude des phénomènes de diffusion non stationnaire se fait sur la base de la deuxième loi de Fick:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \Delta \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t . \tag{14.48}$$

La mise en œuvre de cette équation, c.-à-d. la solution de celle-ci par rapport au cas concret, est impossible si l'on n'a pas formulé au préalable les conditions aux limites qui peuvent être différentes suivant la nature du système examiné et le mode de réalisation de la réaction d'électrode (par exemple, à l'intensité constante ou bien à potentiel constant). Des moyens en principe corrects pour résoudre l'équation différentielle (14.48) en faisant abstraction de la diffusion convective furent indiqués dès la fin du siècle dernier (Weber, Sokolov). Des travaux de nombreux savants ont été par la suite consacrés à ce même problème.

En règle générale, les équations décrivant le processus de diffusion non stationnaire sont très complexes. A titre d'exemple on peut citer la formule de Rosebrugh et de Lash-Miller, laquelle prend en compte la convection et se rapporte au régime à intensité de courant constante:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \sum \nu_j \ln \left[1 - (1-p) \frac{i}{{}_d i_l}\right], \tag{14.49}$$

où

$$p = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \exp\left\{-\frac{(2m-1)^2}{4t_0}\right\}, \tag{14.50}$$

et

$$t_0 = \frac{\delta^2}{\pi^2 \Delta} .$$

Pour un t suffisamment grand ($t \to \infty$), $p \to 0$ et l'équation (14.49) devient l'équation de la diffusion stationnaire (14.22).

14.1.4. IMPORTANCE DES PHÉNOMÈNES DE SURTENSION DE DIFFUSION DANS LES PROCESSUS ÉLECTROCHIMIQUES

Les équations décrivant la surtension de diffusion reposent sur la supposition de la conservation d'un équilibre thermodynamique entre l'électrode et l'électrolyte et sur la formule de Nernst pour le potentiel d'équilibre. C'est pourquoi l'étude de la surtension de diffusion ne peut fournir aucun renseignement supplémentaire ni sur la véritable voie de la réaction d'électrode, ni sur les stades constituant cette réaction. D'autre part, la mise en œuvre des méthodes

expérimentales fondées sur les phénomènes de surtension de diffusion, à savoir celle de l'électrode à goutte de mercure et celle de l'électrode circulaire tournante, permet de déterminer de nombreuses grandeurs jouant un rôle important dans la cinétique des phénomènes aux électrodes et dans l'électrochimie dans son ensemble. C'est ainsi que la mesure de l'intensité du courant limite sur une électrode circulaire offre la possibilité de calculer les coefficients de diffusion Δ_j des différents ions, permet de trouver le nombre d'électrons z participant à la réaction à l'électrode et d'établir si la diffusion est l'unique stade modérateur. L'étude de la surtension de diffusion revêt une importance encore plus grande lorsqu'il s'agit de trouver une solution adéquate à de nombreux problèmes qui se posent dans l'électrochimie industrielle. En effet, l'existence d'une densité de courant de diffusion limite restreint la possibilité de l'accélération des processus électrochimiques. La théorie de la surtension de diffusion permet d'élaborer des moyens pour augmenter la densité de courant limite, en d'autres termes, de trouver des moyens pour intensifier les opérations électrochimiques. L'ensemble des équations déduites pour la densité de courant limite cathodique fait ressortir que celle-ci augmente avec la concentration des particules réductrices c_0, avec l'accroissement du coefficient de diffusion Δ et avec la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion δ. Pour intensifier le processus à la cathode, il est donc utile de mettre en œuvre des solutions aussi concentrées que possible de particules à réduire. La concentration optimale est en l'occurrence déterminée par le fait que la saturation de la solution au voisinage de l'anode (au cours de l'affinage électrolytique des métaux et lors de l'application de nombreux revêtements galvaniques) est atteinte d'autant plus vite, c.-à-d. à une densité de courant anodique d'autant plus faible, que la concentration de la solution est plus forte. Un autre moyen pour intensifier un processus électrochimique consiste à augmenter la température de régime de l'électrolyte, ce qui permet d'accroître le coefficient de diffusion Δ. Un troisième moyen d'intensification consiste à accélérer le mouvement ou l'agitation de l'électrolyte, ce qui a pour effet de réduire l'épaisseur de la couche de diffusion δ *. Actuellement, la pratique électrochimique fait pour cela appel à l'ultra-son dont l'application permet d'augmenter de dizaines de fois la densité de courant limite. Des appareils électrochimiques de laboratoire à circulation forcée, de conception intéressante, permettant d'augmenter au moment voulu et dans la mesure requise la densité de courant limite, ont été mis au point ces dernières années par Gorbatchev et ses collaborateurs, ainsi que par Gerischer et d'autres.

---

* Dans tous les cas, le choix des paramètres optimaux doit être fait compte tenu des facteurs économiques.

Le rôle des phénomènes de diffusion dans les processus électrochimiques n'est pas seulement de poser des limites admissibles à leur vitesse de déroulement. Dans certains cas, notamment lors de l'électrodéposition des métaux, le phénomène de diffusion influe aussi sur la qualité des dépôts obtenus, en particulier sur l'uniformité de leur répartition à la surface de la cathode.

En effet, si, par exemple, l'électrodéposition du métal s'opère dans un bain fixe aux électrodes en plaque verticales, on constate qu'au régime d'électrolyse choisi l'épaisseur de la couche de diffusion ira augmentant, comme il ressort de l'équation (14.42), au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'extrémité inférieure de l'électrode. Dans les conditions du contrôle par diffusion (aux environs de la densité de courant limite), il y aura à la partie inférieure de l'électrode une déposition de métal plus marquée qu'à la partie supérieure, c.-à-d. que le dépôt sera irrégulier et son épaisseur ira décroissant de bas en haut. Dans le cas d'un contrôle mixte, c.-à-d. lorsque la vitesse d'un autre stade quelconque est comparable à celle du stade de transport ou qu'elle est ralentie (stade modérateur), le gradient de concentration

$$\frac{c_0 - c_{c(h)}}{\delta_h}$$

doit subir un nivellement en hauteur. Vu que δ_h croît avec h, la valeur de $c_{c(h)}$, à un gradient à peu près invariable, doit diminuer avec h. Il s'ensuit que la concentration des ions en cours de décharge sera plus grande en bas qu'en haut. Une telle répartition des concentrations favorise le déroulement plus rapide de n'importe quel autre stade à la partie inférieure de l'électrode, c.-à-d. que le dépôt se retrouvera distribué d'une façon irrégulière.

14.2. Surtension chimique (réactionnelle)

14.2.1. RÔLE DES STADES CHIMIQUES DANS LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Presque tous les phénomènes aux électrodes comportent obligatoirement une transformation purement chimique. Cette transformation peut être homogène ou hétérogène, elle peut précéder l'acte électrochimique proprement dit ou le suivre, mais en aucun cas sa constante de vitesse ne doit dépendre (puisqu'elle est purement chimique) du potentiel d'électrode. Néanmoins, elle influe de façon appréciable sur la cinétique du processus électrochimique.

Le rôle important du stade chimique dans la cinétique électrochimique a été pour la première fois mis en évidence au cours de recherches polarographiques. Les bases de la théorie des vagues polarographiques, qui prend en compte les restrictions d'ordre diffusion-

nel et chimique, ont été jetées par les polarographistes appartenant à l'école tchèque : Brdička (1943), Wiesner et d'autres, ainsi que par Delahay et ses collaborateurs. L'hypothèse concernant le rôle considérable joué par les transformations chimiques a été par la suite introduite dans les autres domaines de la cinétique électrochimique. Ainsi, Vetter et Gerischer ont mis en usage (1951) la notion de surtension réactionnelle qui correspond au cas où la vitesse du processus à l'électrode est déterminée par les conditions de déroulement des réactions chimiques. Selon la classification adoptée dans le présent manuel, cette espèce de surtension est définie comme la *surtension chimique* η_{ch} ou *réactionnelle* η_r. Le sens physique attribué à cette notion peut être mis en lumière si l'on suppose que le déroulement de la réaction d'électrode globale



$$\nu_A A + \nu_B B \ldots \overset{zF}{=} \nu_L L + \nu_M M + \ldots, \qquad (14.51)$$

à laquelle correspond le potentiel d'équilibre (ou réversible)

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}, \qquad (14.52)$$

s'effectue par certaines étapes chimiques. La première d'entre elles conduit aux particules intermédiaires A′ résultant de l'interaction chimique des particules A et B :



$$\nu_A A + \nu_B B = \nu_{A'} A'. \qquad (14.53)$$

Tandis que les particules A et B ne sont pas aptes à la réduction électrochimique, les particules A′ peuvent être réduites pour donner des particules intermédiaires nouvelles L′ :



$$\nu'_A A' + z'F = \nu'_L L'. \qquad (14.54)$$

La transformation ultérieure des particules L′ (deuxième stade chimique) fournit les produits finals L de la réaction (14.51) :



$$\nu_{L'} L' = \nu_L L + \nu_M M. \qquad (14.55)$$

Les réactions (14.53) et (14.55) traduisent les transformations chimiques dont l'une précède l'acte de décharge et l'autre succède à celui-ci. Etant donné que la décharge est subie par les particules intermédiaires A′ et que les produits finals ne se forment qu'à partir des particules intermédiaires L′, il est clair que la cinétique de chacune de ces deux réactions doit influer sur la cinétique du processus à l'électrode dans son ensemble. Si l'on suppose que tous les stades, à l'exception du stade correspondant à la réaction chimique (14.53), se déroulent sans encombre (ou qu'ils sont freinés dans une mesure incomparablement moindre), la polarisation d'électrode dépendra de l'activité des particules A′. On peut introduire l'activité de ces

particules dans l'équation (14.52) en recourant à la constante d'équilibre K_r de la réaction (14.53) et en posant $z' = z$:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A'}^{\nu_{A'}}}{K_r a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}} . \qquad (14.56)$$

Si l'on établit un courant et que les hypothèses faites auparavant restent en vigueur, l'activité des particules A' doit être différente et dépendre de la densité de courant. Si l'écart à l'état d'équilibre, provoqué par le courant, n'est pas très important, la nouvelle valeur du potentiel, qui lui correspond, peut être exprimée par la même équation (14.56) en substituant dans cette équation à $a_{A'}$ la valeur de l'activité $a_{A'(i)}$ des particules pour la densité de courant i:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_r' = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A'(i)}^{\nu_{A'}}}{K_r a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}} . \qquad (14.57)$$

Par définition, toute valeur de la polarisation s'écrit

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_r,$$

d'où l'on peut obtenir, après y avoir introduit les valeurs de ε_r et de ε_i tirées de (14.56) et de (14.57), l'équation suivante pour la surtension chimique η_{ch} correspondant au ralentissement du stade chimique précédant l'acte de transfert de la charge:

$$\eta_{ch} = \nu_A \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A'(i)}}{a_{A'}} . \qquad (14.58)$$

Si la vitesse du processus à l'électrode est déterminée par la vitesse de la réaction (14.55), il faudra écrire, au lieu de (14.58),

$$\eta_{ch} = -\nu_L \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{L'(i)}}{a_{L'}} . \qquad (14.59)$$

L'équation (14.59) traduit la surtension chimique due au ralentissement du stade chimique succédant à l'acte de décharge.

14.2.2. ÉLÉMENTS DE THÉORIE DE LA SURTENSION CHIMIQUE (RÉACTIONNELLE)

Les équations (14.58) et (14.59) ne diffèrent pas par leur aspect de l'équation (14.6), déduite précédemment pour étayer l'hypothèse du ralentissement de la diffusion. Dans les deux cas, la solution peut se trouver, au voisinage de l'électrode, totalement libérée des particules à réduire, ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement la polarisation ($\eta \to -\infty$) et de poser une limite à l'accroissement de la densité de courant ($i \to i_l$). Dans les conditions de limitations imposées par la diffusion, la compensation des particules déchargées a lieu

grâce à un apport en provenance des profondeurs de la solution sous l'effet du gradient de concentration créé au sein de la couche de diffusion δ. La densité de courant de diffusion limite correspond en l'occurrence au gradient de concentration maximal. Elle est fonction des coefficients de diffusion des particules réagissantes. Par contre, dans les conditions du ralentissement purement chimique l'apport de particules à décharger se fait aux dépens de la réaction chimique intervenant au voisinage immédiat de l'électrode ou à la surface de celle-ci. La densité de courant réactionnelle limite ${}_r i_l$ doit être fonction des constantes de vitesse des transformations chimiques correspondantes. La détermination des valeurs de ${}_r i_l$ et la mise en évidence des lois régissant la surtension chimique servent de base pour l'étude de la cinétique des réactions chimiques rapides par les méthodes électrochimiques.

On peut se faire une certaine idée de la densité de courant réactionnelle limite pour les conditions stationnaires, en simplifiant quelque peu le modèle des réactions envisagées dans le paragraphe précédent.

Supposons que tous les coefficients stœchiométriques des réactions (14.51), (14.54) et (14.55) soient égaux à l'unité et que le corps B soit engagé en grand excès par rapport au corps A, c.-à-d. que la réaction (14.59) puisse être considérée comme une réaction pseudomonomoléculaire. Alors, si la variation de composition résultant du déroulement ralenti de la réaction (14.53) est localisée dans le volume δ_r, qui n'est autre que la couche réactionnelle, la vitesse d'accroissement du nombre ($n_{A'}$) et de la concentration ($c_{A'}$) des particules intermédiaires A′ au voisinage de l'électrode ($x = 0$) sera déterminée par l'équation

$$\left(\frac{dn_{A'}}{dt}\right)_{x=0} = \delta_r \left(\frac{dc_{A'}}{dt}\right)_{x=0} = \delta_r \left(\vec{k}c_A = \overleftarrow{k}c_{A'}\right)_{x=0},$$

où $\vec{k}$ et $\overleftarrow{k}$ sont les constantes de vitesse de la réaction (14.53) dans le sens direct et dans le sens inverse respectivement. En unités de courant, on a

$$i = zF\delta_r (\vec{k}c_A - \overleftarrow{k}c_{A'})_{x=0}.$$

La valeur maximale de la vitesse de formation des particules A′ et, par voie de conséquence, la densité de courant réactionnelle limite ${}_r i_l$, sont atteintes à $c_{A'} = 0$:

$$ {}_r i_l = zF\delta_r \vec{k}c_A. \tag{14.60}$$

Il ne faut cependant pas perdre de vue que la même valeur de la densité de courant (dans les conditions stationnaires) devra correspondre à la vitesse de transport des particules A et A′ du sein de la solution vers la surface de l'électrode si la réaction de formation

de ces dernières est homogène, soit

$$_d i_l = \text{const}\,[c^0_{A} + c^0_{A'} - (c_A + c_{A'})_{x=0}]$$

ou bien, dans la limite, lorsque $c'_{A'_{x=0}} = 0$,

$$_d i_l = \text{const}\,(c_0 - c_{A_{x=0}}) = i_l, \tag{14.61}$$

où l'on désigne par c_0 la somme $c^0_A + c^0_{A'}$, alors que i_l correspond à la densité de courant limite. L'élimination de $c_{A'_{x=0}}$ à partir de (14.60) et de (14.61) et leur résolution combinée par rapport à i_l donne

$$i_l = \frac{zFc_0\delta_r\vec{k}}{1 + \frac{zF\delta_r\vec{k}}{\text{const}}}.$$

Dans les conditions stationnaires, on a pour $t_j = 0$, en conformité avec l'équation (14.26),

$$\text{const} = zF\Delta\frac{1}{\delta}$$

et partant

$$i_l = \frac{zFc_0\delta_r\vec{k}}{1 + \frac{\delta_r\delta\vec{k}}{\Delta}}. \tag{14.62}$$

Si $\delta_r\vec{k}$ est assez grand pour que l'on puisse négliger l'unité dans le dénominateur au regard du second terme, on aura

$$i_l = {_d i_l} = zF\Delta\frac{c_0}{\delta},$$

c.-à-d. que l'équation (14.62) devient l'équation (14.26) qui traduit les limitations imposées par la diffusion.

Si, au contraire, $\delta_r\vec{k}$ est petit au point que le second terme dans le dénominateur devient négligeable en comparaison de l'unité, l'équation (14.62) se verra simplifier:

$$i_l = {_r i_l} = zF\delta_r\vec{k}c_0, \tag{14.63}$$

ce qui correspond à une limitation purement chimique (réactionnelle) de la vitesse du processus.

L'épaisseur de la couche réactionnelle peut être présentée comme la fonction du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse pour la réaction chimique se déroulant dans le sens inverse

$$\delta_r = \Delta_A\overleftarrow{k}^{-1/2}, \tag{14.64}$$

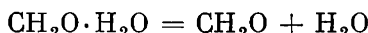
de sorte que l'on peut écrire, au lieu de (14.63),

$$ {}_r i_l = zF\Delta_A \overrightarrow{k}\overleftarrow{k}^{-1/2} c_0. \qquad (14.65) $$

Il découle de l'équation (14.65) * que la densité de courant réactionnelle limite, à la différence de la densité de courant de diffusion limite, ne doit pas dépendre de la vitesse d'agitation. L'étude du caractère de l'influence qu'exerce l'agitation de la solution sur la cinétique de la réaction à l'électrode permet donc de distinguer le ralentissement du transport et le ralentissement de la transformation chimique. On peut établir la nature d'une transformation chimique ralentie en partant des données relatives à l'influence exercée par la matière qui constitue l'électrode sur la cinétique du processus à l'électrode. Si cette influence ne s'exerce pas, la transformation est homogène, alors que la dépendance de la cinétique en fonction de la matière de l'électrode met en évidence l'hétérogénéité de la transformation chimique.

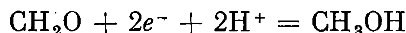
14.2.3. QUELQUES EXEMPLES ILLUSTRANT L'INFLUENCE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES SUR LA CINÉTIQUE DES PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES

Comme exemple le plus simple illustrant le rôle des transformations chimiques homogènes dans les phénomènes électrochimiques, on peut citer le processus d'électroréduction du formaldéhyde, qui a été étudié en détail par Brdička et plusieurs autres chercheurs. Dans les solutions aqueuses l'aldéhyde formique est présent sous sa forme hydratée qui ne subit point de réduction. Pour que la réaction à la cathode puisse se réaliser, une déshydratation préalable du formaldéhyde est indispensable :



$$ CH_2O \cdot H_2O = CH_2O + H_2O $$

après quoi, à la cathode, le formaldéhyde libre donne naissance au méthanol



$$ CH_2O + 2e^- + 2H^+ = CH_3OH $$

Le stade chimique de déshydratation est lié à des freinages maximaux, ce qui entraîne l'apparition d'une densité de courant réactionnelle limite dont la valeur est fonction des constantes de vitesse de la réaction d'hydratation-déshydratation :

$$ {}_r i_l = zF\overrightarrow{k}_{dh}\overleftarrow{k}_h^{-1/2}\Delta_{CH_2O \cdot H_2O}\,(c_{CH_2O \cdot H_2O} + c_{CH_2O}). $$

---

* On peut aussi aboutir à la même conclusion en partant de l'équation (14.63) si l'on prend en compte que $\delta_r \ll \delta$ et que la couche réactionnelle ne doit donc pas subir de modifications en fonction de l'intensité de l'agitation.

La synthèse cathodique de l'acide nitreux à partir de l'aide nitrique consiste dans un processus électrochimique de réduction auquel s'ajoute un stade ralenti de transformation chimique homogène; c'est un phénomène complexe et qui reste encore obscur. Certains auteurs croient que la réaction

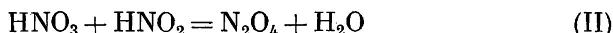


$$H^+ + NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O \qquad (14.66)$$

passe par les stades suivants:



$$H^+ + NO_3^- = HNO_3 \qquad (I)$$



$$HNO_3 + HNO_2 = N_2O_4 + H_2O \qquad (II)$$



$$N_2O_4 = 2NO_2 \qquad (III)$$

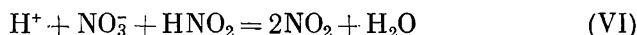


$$2NO_2 + 2e^- = 2NO_2^- \qquad (IV)$$



$$2NO_2^- + 2H^+ = 2HNO_2 \qquad (V)$$

C'est un produit intermédiaire, le dioxyde d'azote, qui subit la réduction et non l'acide nitrique de départ ou ses ions. La réaction conduisant au dioxyde est la somme des stades I, II, III:



$$H^+ + NO_3^- + HNO_2 = 2NO_2 + H_2O \qquad (VI)$$

et elle a pour constante d'équilibre

$$K_{NO_2} = \frac{[H^+]\,[NO_3^-]\,[HNO_2]}{[NO_2]^2\,[H_2O]}$$

L'introduction dans l'équation traduisant le potentiel d'équilibre pour la réaction (14.66)

$$\varepsilon_r = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^3\,[NO_3^-]}{[HNO_2]\,[H_2O]}$$

de la concentration en produit intermédiaire NO_2 donne

$$\varepsilon_r = \varepsilon'^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[HNO_2]} + \frac{RT}{F} \ln [NO_2], \qquad (14.67)$$

où ε'^0 inclut la valeur de K_{NO_2}.

Si la formation de NO_2 a lieu à une vitesse finie, le passage d'un courant provoquera un décroissement de sa concentration qui deviendra égale à $[NO_2]_i$. Comme ni le pH ni la concentration ne subissent pas d'ailleurs de variation, on pourra écrire au lieu de (14.67)

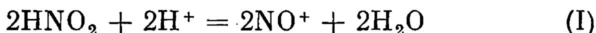
$$\varepsilon_i = \varepsilon'_r = \varepsilon'^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[HNO_2]} + \frac{RT}{F} \ln [NO_2]_i. \qquad (14.68)$$

La surtension chimique

$$\eta_{ch} = \varepsilon_i - \varepsilon_r = \varepsilon'_r - \varepsilon_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{[NO_2]_i}{[NO_2]}, \qquad (14.69)$$

qui apparaît ici au stade précédant la décharge, sera déterminée par la cinétique des transformations chimiques homogènes conduisant à NO_2.

Le schéma exposé est toutefois en contradiction avec le fait d'apparition de NO dans la zone réactionnelle. Pour cette raison, on a proposé un autre schéma, selon lequel la réaction (14.66) est composée de trois stades principaux



$$2HNO_2 + 2H^+ = 2NO^+ + 2H_2O \qquad (I)$$



$$2NO^+ + 2e^- = 2NO \qquad (II)$$



$$HNO_3 + 2NO + H_2O = 3HNO_2 \qquad (III)$$

le stade (III) étant considéré comme le stade ralenti consécutif à l'acte de transfert de charge. Bien que le choix entre ces deux schémas ne puisse être fait d'une façon univoque, il est néanmoins à noter que les deux schémas impliquent que la cinétique du processus à l'électrode est déterminée par une transformation homogène purement chimique.

On a également observé de nombreux exemples de phénomènes électrochimiques dans lesquels une réaction chimique homogène joue un rôle considérable au cours de l'étude polarographique de la réduction de divers corps minéraux et organiques, notamment des acides organiques faibles. On a établi que les molécules non dissociées d'acides subissent la réduction plus facilement que leurs anions. Toutefois, dans les solutions au pH élevé, même les acides faibles sont présents essentiellement à l'état ionisé. Dès lors, dans un domaine de pH déterminé, qui est fonction de la constante de dissociation de l'acide, les polarogrammes accusent l'apparition de deux vagues. La première d'entre elles correspond à la réduction des molécules, la seconde représente celle des anions de l'acide. Le courant limite mesuré de la première vague s'avère alors nettement supérieur à la valeur calculée compte tenu des limites imposées par la diffusion. La perte des molécules d'acide est en l'occurrence compensée, non seulement par la diffusion, mais aussi grâce à un autre phénomène, plus efficace. Ce phénomène consisterait dans la formation de molécules non dissociées de l'acide à partir de ses anions et des ions hydrogène. La vitesse d'une telle réaction dépend des constantes de vitesse de la recombinaison k_{rec} et de la dissociation k_{diss}, ainsi que de la composition de la solution

$$\frac{d\,[HA]}{dt} = k_{rec}\,[H^+]\,[A^-] - k_{diss}\,[HA] \qquad (14.70)$$

La hauteur de la seconde vague est déterminée par la concentration des anions de l'acide au voisinage de l'électrode. L'étude de la relation entre les hauteurs des vagues et le pH de la solution, de même que la confrontation de leurs valeurs avec celles des courants de diffusion limites permettent d'obtenir les données de départ indispensables au calcul des constantes de vitesse des réactions chimiques précédant la décharge. Ainsi, la réduction de l'acide pyruvique en

acide hydroxypropionique



$$CH_3COCOOH + 2H^+ + 2e^- = CH_3CHOHCOOH$$

a fourni les données suivantes. A un pH < 4 le polarogramme ne donne qu'une seule vague d'une certaine hauteur h. La constante de dissociation de l'acide pyruvique étant de $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mole/l et étant donné les pH mentionnés, la solution ne contiendra presque exclusivement que des molécules non dissociées. A un pH > 4 on voit apparaître deux vagues, leur hauteur globale restant pratiquement invariée et indépendante du pH. A un pH d'environ 6,1, la hauteur de chacune des vagues constitue à peu près une moitié de h et, enfin, au pH $> 7{,}6$ il ne reste à nouveau plus qu'une seule vague. Elle apparaît à un potentiel plus négatif que la première vague disparue et traduit la réduction des anions de l'acide. Les polarogrammes obtenus pour un domaine de pH étendu ont permis de calculer k_{rec} et k_{diss} de l'acide pyruvique; ces constantes sont égales à $7{,}08 \cdot 10^8$ mole$^{-1} \cdot$l$\cdot$s^{-1} et $2{,}24 \cdot 10^6$ s^{-1} respectivement. Le déroulement des processus électrochimiques est presque aussi souvent influencé par les transformations chimiques hétérogènes. Un exemple type de ces réactions est le dégagement d'hydrogène à la cathode, lorsque le produit final de la réaction (molécules d'hydrogène) résulte de la recombinaison des atomes d'hydrogène adsorbés qui se sont formés par suite de l'acte de décharge. Si la réaction de recombinaison s'effectue de façon ralentie, il en résulte une polarisation due au freinage de ce stade. On détermine la valeur de la polarisation en mettant dans l'équation (14.59) l'activité de l'hydrogène naissant:

$$\eta_{ch} = -\frac{RT}{T} \ln \frac{a_{H_i}}{a_H}. \qquad (14.71)$$

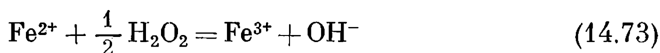
Dans ce groupe de phénomènes il faut également classer le dégagement anodique d'oxygène, à condition que la vitesse du dégagement soit déterminée, par exemple, par les stades de formation (ou de décomposition) des oxydes supérieurs du métal formant électrode.

A titre d'exemple de l'effet accélérateur produit par les réactions chimiques, on peut citer l'accentuation du courant limite assurant la réduction des ions ferriques en ions ferreux par suite de l'addition de peroxyde d'hydrogène à la solution de sel de fer. La réduction polarographique des ions fer trivalents se produit aux potentiels auxquels le peroxyde d'hydrogène ne se réduit pas à la cathode de mercure. L'accentuation du courant limite observée ne saurait donc être attribuée à la superposition de la vague due à la réduction du peroxyde d'hydrogène sur la vague due à la réduction des ions fer. On parvient toutefois à expliquer ce phénomène si l'on suppose que les ions ferreux (qui se sont formés à proximité de la surface de la cathode par suite de la décharge) s'oxydent chimiquement par le peroxyde d'hydrogène avec régénération des ions fer à valence supé-

rieure



$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+} \quad (14.72)$$



$$Fe^{2+} + \frac{1}{2} H_2O_2 = Fe^{3+} + OH^{-} \quad (14.73)$$

qui interviennent ultérieurement dans la réaction de réduction. Le décroissement de la concentration en ions ferriques est en l'occurrence compensé, non seulement par la diffusion, mais aussi par la réaction chimique. On calcule la constante de vitesse de cette réaction, décrite par l'équation (14.73), en confrontant les hauteurs effectives des vagues avec les valeurs du courant de diffusion limite. La valeur ainsi obtenue de la constante de vitesse s'accorde d'une façon satisfaisante avec la valeur trouvée par une méthode indépendante.

CHAPITRE XV

SURTENSION DE PHASE

15.1. Caractéristiques générales des transitions de phase

Le terme de *surtension de phase* a été proposé par Gorbatchev. Il traduit exactement la nature du phénomène en question. L'écart du potentiel d'une électrode parcourue par un courant par rapport au potentiel d'équilibre est dû en l'occurrence aux complications liés à la formation et à la croissance d'une phase nouvelle dans les conditions d'électrolyse. Pour cette raison, il y a lieu de rappeler certains principes généraux régissant les transitions de phase.

L'ensemble des transformations de phase peut être divisé en deux groupes suivant le caractère de la transition d'une phase à une autre. Les transitions de phase classées dans le premier groupe n'entraînent aucun phénomène de métastabilité, telles la surchauffe, la surfusion ou la sursaturation. A cette catégorie se rattachent les transformations d'une phase solide S en phase liquide L ou en une phase gazeuse V, soit



et



Les transitions de phase S → L (fusion) et S → V (sublimation) s'effectuent à la surface du solide et n'impliquent aucune extension de l'aire de l'interface ni, par voie de conséquence, aucune augmentation de l'énergie libre. On ne peut surchauffer un solide au point de le porter au-dessus de son point de fusion ou de sublimation.

Le second groupe englobe les transitions qui se caractérisent par des phénomènes de métastabilité:

$S_1 \to S_2$ = recristallisation ou formation d'un composé solide nouveau.

L → S = solidification ou cristallisation à partir d'une masse fondue.

V → S = cristallisation à partir d'une phase vapeur.

L → V = vaporisation (ébullition).

V → L = condensation.

Dans toutes ces transitions la formation d'une phase nouvelle se produit sous la forme d'une apparition de germes tridimensionnels

de cette phase, ce qui implique nécessairement l'extension de l'interface et partant l'accroissement de l'énergie du système. Par *germes tridimensionnels* on entend les microparticules de la phase nouvelle, qui ont une taille permettant l'établissement d'un équilibre entre ces particules et le milieu ambiant (la phase ancienne) au sein duquel elles prennent naissance. Pour les transitions $S_1 \to S_2$, $L \to S$ et $V \to S$, ce sera le germe d'une phase solide résultant des transformations correspondantes de la phase solide ancienne S_1, d'une phase liquide L ou d'une phase vapeur V. Pour les transitions $L \to V$ et $V \to L$, ce seront les germes de vapeur, à savoir des bulles gazeuses (évaporation), ou les germes de liquide, des gouttelettes (condensation). Dans tous ces cas, la transition d'une phase homogène à une autre s'effectue par l'entremise d'un état intermédiaire correspondant à un système microhétérogène, dans lequel les germes de la phase nouvelle sont répartis au sein de la phase initiale. Du fait du grand nombre des interfaces, cet état intermédiaire possède une réserve d'énergie accrue et la création d'un tel état nécessite une énergie d'activation déterminée par l'énergie de formation des germes tridimensionnels.

Tout ce qui vient d'être dit peut être illustré sur l'exemple du processus de condensation, c.-à-d. de la transition $V \to L$. Dans certaines conditions, à savoir pour une certaine pression de vapeur P et une température T, la phase vapeur peut donner naissance à des germes tridimensionnels d'une phase nouvelle sous forme de gouttelettes de liquide. La surface de ces gouttelettes peut céder à la phase vapeur des molécules de la substance qui les constitue. Comme le volume d'un corps décroît proportionnellement au cube de ses dimensions linéaires et la surface du corps diminue proportionnellement à leur carré, la réduction de ces dimensions devra provoquer l'augmentation de la proportion des molécules présentes à la surface, si bien que leur passage dans la phase initiale deviendra de plus en plus probable. Il en découle qu'afin de pouvoir empêcher l'évaporation et conserver les germes de liquide, il faut augmenter la pression de vapeur et cela d'autant plus que la taille des gouttelettes est moindre. En d'autres termes, la pression de vapeur en équilibre avec la goutte est fonction de la taille de cette goutte, relation qui s'exprime mathématiquement par la formule de Kelvin (W. Thomson):

$$RT \ln \frac{P_{r_1}}{P_{r_2}} = \sigma \frac{M}{d} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \qquad (15.1)$$

où P_{r_1} et P_{r_2} = les pressions de vapeur en équilibre avec des gouttes de rayons r_1 et r_2 ($r_1 < r_2$)

σ = la tension superficielle

M = la masse moléculaire de la substance dont on considère la transition de phase
d = la densité de cette substance à l'état liquide.

Pour la phase des dimensions finies de $r = \infty$, la formule de Kelvin prend l'aspect

$$PT \ln \frac{P_r}{P_\infty} = \sigma \frac{M}{dr} = \sigma \frac{V_M}{r}, \qquad (15.2)$$

où r = le rayon de la goutte
V_M = le volume molaire du liquide.

Il ressort de (15.2) que $P_r > P_\infty$, c.-à-d. que la pression de vapeur au-dessus d'une goutte de rayon r_{P_r} est toujours supérieure à la pression au-dessus du liquide lui-même. La grandeur $RT \ln \frac{P_r}{P_\infty}$ donne la mesure de la sursaturation nécessaire à la création de germes

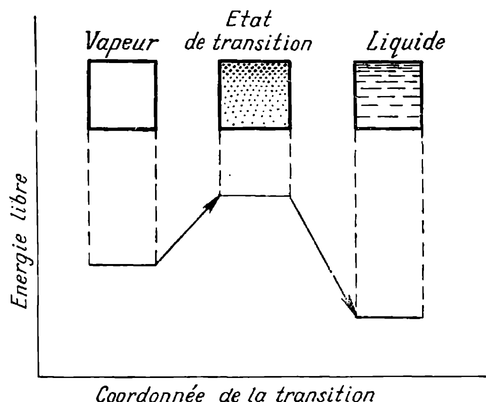


Fig. 50. Diagramme illustrant le passage vapeur → liquide (condensation) par un état intermédiaire qu'est un système microhétérogène (germes de liquide au sein de la phase vapeur)

de rayon r. Elle sera d'autant plus élevée que la tension superficielle σ, représentant l'excès d'énergie libre de surface, est plus grande et que le rayon r de la goutte est plus petit. La transition de l'état vapeur à l'état liquide est schématiquement représentée par le diagramme de la figure 50, qui a trait aux conditions assurant la meilleure stabilité du liquide par rapport à la vapeur (le niveau d'énergie libre du liquide est inférieur au niveau d'énergie libre de la vapeur). Des considérations analogues sont aussi valables pour la formation de germes des phases solide et vapeur.

La formation d'un germe de rayon r implique la mise en jeu d'une énergie U_3 que l'on peut évaluer, s'il s'agit des gouttes de liquide,

à l'aide de l'équation

$$U_3 = \frac{16\pi\sigma^3 \left(\frac{M}{d}\right)^2}{3\left(RT \ln \frac{P_r}{P_\infty}\right)^2}. \tag{15.3}$$

Des relations similaires sont valables pour les germes des autres phases.

15.2. Transitions de phase intervenant dans les phénomènes électrochimiques

15.2.1. FORMATION D'UNE PHASE NOUVELLE

Les phénomènes électrochimiques donnent très souvent lieu à la formation de phases nouvelles. C'est ainsi que lors de l'électrolyse des solutions alcalines on obtient des phases gazeuses nouvelles (l'hydrogène et l'oxygène) résultant de la décomposition d'une phase liquide (l'eau). De même, l'électrolyse des solutions de chlorures a pour effet un dégagement d'hydrogène et de chlore gazeux. Lors de l'électrolyse des solutions de sels de métaux, la cathode est le siège de la formation de phases métalliques nouvelles, qui peuvent être liquides (mercure, gallium) ou solides (cuivre, zinc, plomb, nickel, etc.). Au cours de la charge d'un accumulateur acide, le sulfate de plomb solide se transforme, à l'une des électrodes, en plomb métallique, et à l'autre, en dioxyde de plomb. Bien que cette énumération ne soit pas exhaustive et qu'aux exemples signalés on puisse en ajouter bien d'autres, ces derniers suffisent cependant à faire comprendre à quel point on doit compter avec l'éventualité d'une apparition de phases nouvelles au cours des processus électrochimiques.

A la différence des transitions de phase ordinaires, lors de la formation électrochimique d'une phase nouvelle le niveau énergétique de cette dernière ne doit pas nécessairement être inférieur à celui de la phase initiale, c.-à-d. que le processus peut aussi s'effectuer dans le sens d'un accroissement de l'énergie libre du système, qui est fournie sous forme d'énergie électrique. Le sens de la transition est en l'occurrence déterminé moins par la température et la pression que par la valeur et le signe du potentiel d'électrode.

Si le stade ralenti du processus électrochimique est celui de formation de la phase nouvelle, et que tous les autres stades s'effectuent à grande vitesse et puissent être considérés comme réversibles, on aura

$$\varepsilon_i - \varepsilon_r = \eta_{\mathrm{ph}}, \tag{15.4}$$

où η_{ph} est la surtension de phase. La probabilité de formation des germes tridimensionnels de la phase nouvelle est déterminée par la

valeur de U_3, d'où l'on déduit que la vitesse de formation de ces germes dans les conditions de déroulement du processus électrochimique, autrement dit la densité de courant i, doit également être fonction de la grandeur U_3

$$i = ke^{-\frac{U_3}{RT}}. \tag{15.5}$$

D'autre part, la valeur de la surtension de phase doit être proportionnelle au degré de sursaturation du système. On a donc

$$zF\eta_{\text{ph}} = \ln \frac{P_r}{P_\infty} \cdot \frac{1}{RT}. \tag{15.6}$$

La substitution de la valeur de U_3 tirée de (15.3) et de (15.5) et le remplacement de la grandeur $RT \ln \frac{P_r}{P_\infty}$ par $zF\eta_{\text{ph}}$ conduit à

$$i = k \exp - \frac{16\pi\sigma^3 \left(\frac{M}{d}\right)^2}{3\,(zF\eta_{\text{ph}})^2} \cdot \frac{1}{RT} \tag{15.7}$$

ou

$$\ln i = \ln k - \frac{16\pi\sigma^3 \left(\frac{M}{d}\right)^2}{3z^2F^2} \times \frac{1}{\eta_{\text{ph}}^2} \cdot \frac{1}{RT}. \tag{15.8}$$

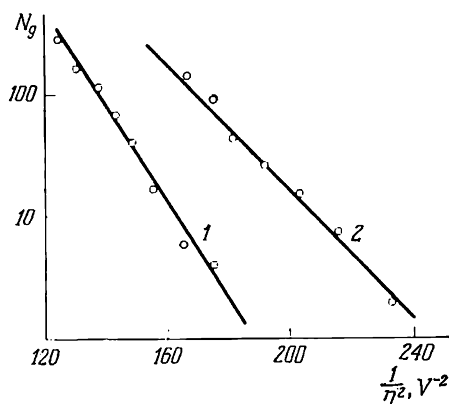


Fig. 51. Relation entre le nombre de germes tridimensionnels N_g et l'inverse du carré de la surtension η au cours de la déposition cathodique du mercure sur le platine :

1 — sur la face (001); *2* — sur la face (111)

On n'est pas parvenu jusqu'à présent à établir l'existence d'une telle relation pour le dégagement des produits gazeux. Il semble que la formation de la phase gazeuse s'effectue toujours avec moins de complications que la réalisation des autres stades, tels la diffusion, le transfert de charge, les transformations chimiques. L'existence de cette relation a cependant été confirmée quantitativement pour la déposition de Ag, de Hg et de Pb sur une cathode fabriquée avec un monocristal de Pt. Ainsi, les expériences des savants bulgares Kaïchev et Moutaftchiev ont montré que le nombre de germes de mercure qui prennent naissance à la suite d'une impulsion de courant de courte durée révèle une dépendance linéaire par rapport à l'inverse du carré de la surtension (fig. 51).

15.2.2. CROISSANCE DE LA PHASE CRISTALLINE

Dans les expériences de Kaïchev et de Moutaftchiev, la surface du platine, après une électrolyse prolongée, se trouve recouverte du métal correspondant dont la déposition ultérieure ne donne plus lieu à l'apparition d'une phase nouvelle et n'entraîne ultérieurement que la croissance et la mise en forme de la phase déjà apparue. Les complications survenant au stade de croissance de la phase solide cristalline sont également de nature à provoquer l'apparition d'une surtension de phase qui, dans ce cas particulier, s'appelle *surtension de cristallisation* η_{cr}. La surtension de cristallisation est étudiée le plus en détail dans le cas de l'électrodéposition de métaux, bien qu'on ait vu paraître des travaux consacrés à la formation de pellicules d'oxyde et d'autres films sur la surface anodique. Pour se faire une idée plus nette de l'essence même de la surtension de cristallisation, il est nécessaire d'envisager d'abord les métaux du point de vue morphologique.

Les métaux solides sont des corps cristallins, c.-à-d. que leur structure est basée sur des mailles élémentaires équivalentes dans les nœuds desquelles sont situés des atomes partiellement ionisés. La répétition régulière de ces mailles cristallines dans l'espace engendre un cristal de dimensions finies et conditionne son homogénéité et son anisotropie dans les différentes directions. La plupart des métaux cristallisent pour donner une des trois structures suivantes: structure cubique centrée (celle des métaux alcalins, de Ba, α-Fe, Mo, W) — type fer α; structure à faces centrées (Ca, Sr, Ni, Al, β-Ti, γ-Fe, β-Co, Cu, Pt) — type cuivre; structure hexagonale (Be, Mg, α-Co, α-Ti, Os) — type magnésium.

La structure cubique centrée repose sur un cube, aux sommets et au centre duquel se trouvent les atomes (ions) du métal correspondant. Dans le cas d'une structure à faces centrées les atomes ou ions sont disposés aux sommets et aux centres des faces du cube, et dans le cas d'une structure hexagonale ils sont disposés dans les angles d'un prisme à six faces. Comme tous les cristaux sont constitués de mailles élémentaires qui se répètent régulièrement dans l'espace, la symétrie, c.-à-d. la possibilité de faire coïncider les parties identiques des figures par une opération de symétrie (rotation, réflexion, etc.), est caractéristique des cristaux. Les éléments de symétrie les plus simples par rapport auxquels s'effectue une transformation symétrique sont le centre de symétrie, l'axe de symétrie et le plan de symétrie. S'il s'agit d'une structure cubique, on peut choisir comme axes de symétrie les trois arêtes du cube qui se coupent. Pour une structure hexagonale on utilise généralement un système à quatre axes de symétrie.

Toute face possible du cristal peut être déterminée d'après les segments qu'elle intercepte sur les axes de référence. Le plus souvent

on prend le rapport entre les segments interceptés par la face unitaire et les secteurs interceptés par une face donnée sur les axes de référence. Ces rapports sont des nombres entiers et leur ensemble donne le symbole de la face: (*hkl*) pour les réseaux cubiques et (*hklm*) pour le réseau hexagonal, chaque nombre entier mis entre les parenthèses représente un indice du symbole de la face. A titre de face unitaire on choisit d'ordinaire la face qui coupe tous les axes de coordonnées. Les faces caractérisées par un ensemble d'indices identiques écrits dans différents ordres de succession, tels que (100) et (010), s'appellent faces identiques. A diverses faces correspondent divers ensembles d'indices; ainsi, (100) désigne la face du cube; (110), la face du prisme, et (111), la face de l'octaèdre. Les faces ayant des symboles différents présentent des densités d'empilement différentes, c.-à-d. que le nombre d'atomes rapporté à l'unité de surface, le plus souvent à 1 cm^2, varie d'un cas à l'autre. C'est ainsi que pour les trois faces d'un réseau à faces centrées (du type cuivre), le rapport entre les densités d'empilement se chiffre à N (011): N (001): : N (111) = 1 : 1,38: 1,63, ou bien, en valeur absolue:

Face	Densité d'empilement (nombre d'atomes par 1 cm^2)
(011)	$4,02 \cdot 10^{15} \cdot V_A^{-2/3}$
(001)	$5,56 \cdot 10^{15} \cdot V_A^{-2/3}$
(111)	$6,57 \cdot 10^{15} \cdot V_A^{-2/3}$

où V_A est le volume atomique. Etant donné que V_A varie d'une substance à l'autre, la densité d'empilement doit être fonction, non seulement du symbole de la face, mais aussi de la nature du corps. La densité d'empilement étant différente pour ces faces, de nombreuses autres caractéristiques telles que la vitesse de croissance (courants d'échange), le potentiel de surface et, partant, le travail d'extraction électronique aussi bien que le potentiel de charge zéro, etc., doivent être aussi différentes, ce dont il faut tenir compte lors de l'étude des phénomènes d'électrocristallisation.

Le dépôt électrolytique d'un métal peut donc être caractérisé par sa structure cristallographique. Ainsi, la structure cristallographique du cuivre déposé par voie électrolytique sera toujours celle d'un réseau à faces centrées. Pour certains métaux (tels le fer, le manganèse), on peut obtenir, suivant les conditions d'électrolyse, des dépôts ayant deux ou trois structures cristallographiques différentes.

Toutes ces particularités propres à la structure des corps cristallins doivent être prises en considération lors de l'étude des phénomènes de formation et de croissance des cristaux dans les conditions d'électrolyse, notamment au cours de la déposition cathodique des

métaux. La similitude du phénomène de déposition électrolytique des métaux, d'une part, et de celui de formation des cristaux dans les phases gazeuse, liquide ou solide, d'autre part, est mise en relief par le choix du terme d'*électrocristallisation* proposé à cette fin par Kistiakovski.

Un cristal en équilibre avec le milieu ambiant prend une forme correspondant au minimum d'énergie superficielle du cristal:

$$\sum \sigma_i \Omega_i = \min, \tag{15.9}$$

où σ_i et Ω_i représentent la tension superficielle et l'aire de la face i respectivement. Wulff a proposé (1901) une méthode pour déterminer

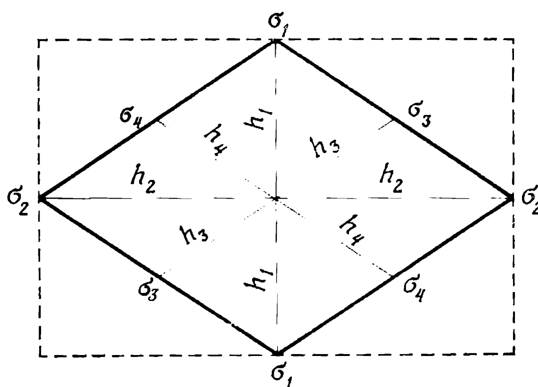


Fig. 52. Détermination de la forme d'un cristal en équilibre d'après Wulff (modèle plan)

la forme d'un cristal en équilibre, qui consiste en ce qui suit. A partir d'un point quelconque de l'espace on trace vers les faces possibles du cristal (fig. 52) des vecteurs dont les longueurs h_i sont proportionnelles aux tensions superficielles σ_i des faces qui leur sont perpendiculaires. La partie la plus petite de l'espace, qui est délimitée par les plans passant par les extrémités des vecteurs et qui comprend le point initial, sera la forme du cristal en équilibre correspondant à l'équation (15.9). Pour le cristal en équilibre, on a

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const.} \tag{15.10}$$

C'est cette grandeur-là qu'il faut introduire dans la formule de Kelvin (Thomson), au lieu du rapport σ/r, quand on étudie la formation des germes d'une phase solide.

La croissance de toute face d'un cristal est déterminée par les conditions dans lesquelles les nouveaux éléments structuraux se posent sur sa surface.

Au cours de la croissance d'un cristal qui prend naissance au sein d'une phase gazeuse ou d'une substance donnée en fusion, notamment un métal fondu, la fixation de chaque nouvel élément de structure sur la surface faciale a lieu grâce à l'interaction de ce dernier avec les éléments structuraux avoisinants, qui entrent déjà dans la composition de la phase cristalline.

Les densités d'empilement n'étant pas les mêmes pour les faces ayant des indices différents, les vitesses de croissance de ces faces doivent elles aussi être différentes. On peut toutefois, pour envisager le problème dans une perspective plus générale, faire abstraction,

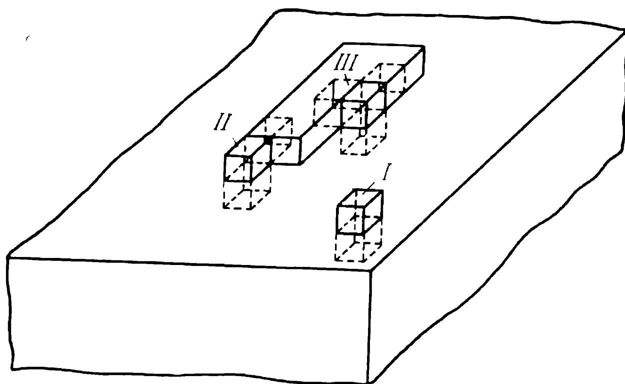


Fig. 53. Points de fixation éventuels d'un nouveau élément de structure à une face cristalline parfaite en croissance:

position *I* — la seule possible au moment initial de la croissance; position *II* — une partie de la surface est recouverte d'éléments de structure nouveaux qui sont susceptibles de former des chaînons monoatomiques linéaires et ramifiés; position *III* — celle qui n'est possible qu'après la formation d'un germe bidimensionnel

pour le moment, de cette différence, en supposant que l'on doit attacher une importance considérable à l'interaction du nouvel élément structural avec les éléments du cristal qui sont en contact direct avec lui seulement. Alors, au moment où la face commence à croître, la fixation de nouveaux éléments de structure, notamment d'atomes de métal, sur le plan de la face (position *I*) ne s'effectue que grâce à l'interaction avec un seul élément structural entrant dans la composition du cristal (fig. 53). Posons que cette énergie d'interaction avec le seul élément avoisinant s'exprime par une certaine grandeur a. Lorsque la surface faciale aura reçu un grand nombre d'atomes, ces derniers pourront commencer à s'agglomérer et à former des îlots monoatomiques de configurations différentes (v. fig. 53). L'adjonction de nouveaux atomes à la chaîne (position *II*) est facilitée par le contact avec deux entités avoisinantes, l'énergie d'interaction constituant en l'occurrence une grandeur $2a$.

On peut voir apparaître ultérieurement des formations monoatomiques superficielles à gradins (v. fig. 53) sur lesquelles l'adjonction de l'atome suivant sera facilitée du fait de leur interaction, cette fois, avec trois entités avoisinantes (position *III*) ; l'énergie d'interaction s'élèvera ici à $3a$. Après la création d'une telle formation superficielle, l'adjonction à celle-ci de chaque atome suivant est accompagnée d'un gain d'énergie de $3a$, qui ne redevient égal à $2a$ qu'au début de la croissance de chaque nouvelle rangée d'atomes, ce qui assure ce qu'on appelle « pas répété » et la vitesse maximale de croissance de la monocouche d'atomes sur la surface, c.-à-d. la croissance la plus rapide de la face. Lorsque toute la surface faciale sera recouverte d'une monocouche d'atomes, la croissance ultérieure de la face repassera par les mêmes stades jusqu'à ce qu'il se forme un îlot bidimensionnel assurant le pas répété. Il est évident qu'après la formation d'un tel îlot les difficultés auxquelles se heurte la croissance de la face deviennent minimales ; par analogie avec le germe tridimensionnel, cet îlot est appelé *germe bidimensionnel.* La vitesse de croissance de la face, c.-à-d. la vitesse de formation de la phase cristalline, doit être donc fonction de l'énergie requise pour la création du germe bidimensionnel ; la valeur de cette énergie U_2 est exprimable par l'équation

$$U_2 = \frac{\pi\sigma_d^2\Omega_M}{\ln\frac{P_l}{P_\infty}} \cdot \frac{1}{RT}, \qquad (15.11)$$

où σ_d = la tension terminale, caractérisant l'excès d'énergie libre aux extrémités du germe

Ω_M = l'aire de surface occupée par une mole de substance

P_l = la pression de vapeur d'équilibre au-dessus d'un germe ayant un périmètre l

P_∞ = la pression de vapeur d'équilibre au-dessus d'une phase solide donnée de dimensions finies.

Volmer a étendu (1930) le mécanisme décrit de croissance du cristal au sein de la vapeur à l'électrocristallisation des métaux. Dans ce cas, la vitesse de croissance de la face (en unités de densité de courant) s'exprime par l'équation

$$i = ke^{-U_2/RT}. \qquad (15.12)$$

En supposant que la surtension correspond à la sursaturation :

$$zF\eta_{cr} = RT \ln \frac{P_l}{P_\infty}, \qquad (15.13)$$

il a déduit une équation traduisant la relation entre la densité de courant et la surtension de cristallisation η_{cr} :

$$\ln i = \ln k - \frac{\pi\sigma_d^2\Omega_M}{zF} \cdot \frac{1}{\eta_{cr}} \cdot \frac{1}{RT}. \qquad (15.14)$$

On n'a pas réussi jusqu'à présent à créer des conditions où le stade ralenti serait celui de formation des germes bidimensionnels et où l'écart entre le potentiel d'une électrode traversée par un courant et le potentiel d'équilibre correspondrait à la surtension de cristallisation

$$\varepsilon_i = \varepsilon_r = \eta_{cr}.$$

Ce n'est que récemment (1966) que Budewsky et ses collaborateurs, en faisant des expériences avec une face idéale (111) d'argent servant de cathode et en pratiquant la méthode des impulsions, ont démontré la possibilité de principe d'un tel processus. Les expériences de Budewsky consistaient à envoyer à la cathode une impulsion de courant de courte durée, qui provoquait un décalage du potentiel dans le sens négatif, décalage suffisant pour la formation d'un germe bidimensionnel. Ensuite, on déplaçait légèrement le potentiel dans le sens positif, ce qui écartait le risque d'apparition de nouveaux germes bidimensionnels mais assurait la croissance du germe déjà formé. Le courant qui passait par la cellule croissait d'abord, puis, lorsque le front de croissance du germe atteignait le bord de la face, tombait à zéro. Toute nouvelle croissance de la face demandait un nouveau décalage du potentiel dans le sens négatif jusqu'à une valeur assurant l'apparition du germe bidimensionnel suivant.

15.2.3. THÉORIE CRISTALLOCHIMIQUE DE L'ÉLECTROCRISTALLISATION

Les résultats fournis par les expériences de Budewsky ont montré que pour un potentiel donné on observe des variations périodiques de l'intensité du courant (ou bien, pour une intensité du courant constante, des variations du potentiel) et que la croissance de la face peut passer par le stade de formation d'un germe bidimensionnel et le stade de croissance de celui-ci sur la surface. Toutefois, un tel mécanisme n'est valable que pour certains cas limites et il n'intervient normalement pas à cause de plusieurs facteurs différents. Quelques-uns de ces facteurs sont pris en considération dans la théorie cristallochimique de l'électrocristallisation due à Gorbounova et Dankov. Cette théorie peut être considérée comme une évolution des conceptions de Volmer.

La théorie cristallochimique prévoit la possibilité de formation de paquets de couches de croissance (constitués de plusieurs « étages » de germes bidimensionnels), résultant de la superposition de l'effet de passivation de la surface et de celui de variation de la concentration ionique de la solution à proximité du front de croissance. La théorie postule que la partie de la surface, qui a été en contact prolongé avec la solution, s'en trouve empoisonnée et la formation d'un nouveau germe bidimensionnel sur cette partie de surface requiert une énergie supplémentaire. Par contre, la surface du germe bidimensionnel qui vient de prendre naissance reste libre de particules étran-

gères adsorbées, de sorte qu'un nouveau germe bidimensionnel peut y apparaître avec mise en jeu d'une énergie moins importante. L'épaisseur d'un tel paquet est limitée par la chute de concentration dans la zone de superposition des germes bidimensionnels, ce qui fait que le paquet peut avancer suivant le plan de la face seulement et non dans le sens qui lui est perpendiculaire. L'existence des paquets de germes bidimensionnels a été observée par de nombreux chercheurs.

15.2.4. RÔLE DE LA MICROSTRUCTURE ET DES DÉFAUTS DE LA SURFACE DANS LES PHÉNOMÈNES D'ÉLECTROCRISTALLISATION

Les effets de passivation et de concentration jouent un rôle important dans les phénomènes de croissance des cristaux, mais ils ne représentent pas à eux seuls l'ensemble des facteurs provoquant la divergence du tableau réel de la cristallisation par rapport au modèle idéalisé de Volmer. Les écarts au modèle de Volmer s'expliquent par

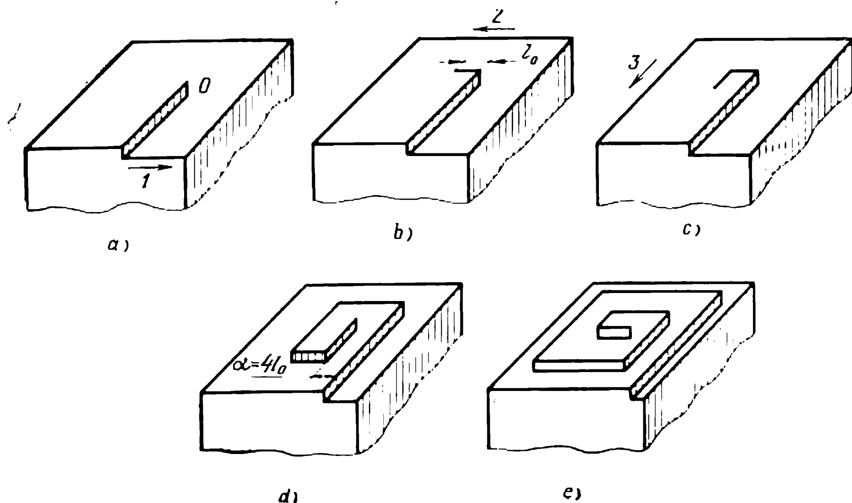


Fig. 54. Déroulement d'une croissance du cristal en spirale, due à une dislocation unique en hélice:

l_0 — rayon d'un germe bidimensionnel dans des conditions données; α — distance entre deux spires avoisinantes de la spirale

des perturbations de la structure idéale du cristal, c.-à-d. par les défauts du réseau cristallin, en premier lieu, par l'apparition de portions dans lesquelles l'arrangement des éléments structuraux est différent de celui du réseau idéal d'un corps cristallin donné, ces portions ayant reçu le nom de *dislocations*.

La figure 54 montre une dislocation en hélice qui a pour effet l'apparition sur le plan de la face d'une saillie monomoléculaire.

L'adjonction d'un premier élément de structure à l'extrémité de la dislocation donne déjà un gain d'énergie de $2a$ et assure l'apparition d'un pas répété avec un gain d'énergie de $3a$. L'adjonction de nouveaux éléments fera avancer la saillie de dislocation dans la direction *1*. Simultanément, on verra apparaître près du centre de dislocation *0* une autre saillie perpendiculaire à la direction initiale de la dislocation et susceptible, elle aussi, d'une croissance ultérieure mais, cette fois, dans la direction *2*. Aux environs du nouveau centre de dislocation on voit réapparaître des conditions favorables à la réalisation d'un pas répété dans la direction *3* et, de la sorte, au bout d'un certain temps après l'établissement du courant, la dislocation initiale se transformera en un front spiral de croissance. Une surface faciale peut porter un grand nombre de dislocations. Dès lors, on peut assister au développement de plusieurs fronts hélicoïdaux de croissance, assurant la déposition du métal à basse surtension de cristallisation ; ces conditions ont été réalisées dans les expériences de Kaïtchev qui avaient pour objet l'électrodéposition de l'argent. Les atomes et molécules étrangers inclus dans le dépôt perturbent la structure du réseau et favorisent l'apparition de dislocations sur sa surface au cours de l'électrodéposition du métal. Il s'ensuit que l'apparition d'une imperfection cristalline sur le plan de la face facilite le processus de cristallisation. Si le nombre de défauts (dislocations) est suffisamment élevé par unité de surface, c.-à-d. que si la densité des défauts est grande, on voit disparaître tout à fait la nécessité de créer des germes bidimensionnels. La théorie de la cristallisation et de l'électrocristallisation qui prend en compte le rôle des dislocations a été formulée dans les travaux de plusieurs savants (Burton, Cabrera et Frank, Kaïtchev, Fischer, Lorenz et leurs collaborateurs, Vermiléïa et d'autres) et s'accorde parfaitement avec les résultats expérimentaux. Il en découle notamment, en conformité avec les données expérimentales, que les valeurs de la surtension de cristallisation sont inférieures à celles que l'on pourrait escompter selon la théorie de Volmer qui attribue le rôle prépondérant dans le processus d'électrocristallisation à la formation de germes bidimensionnels. Elle explique également la croissance hélicoïdale du dépôt, observée lors de l'électrodéposition de nombreux métaux sur une surface à dislocations en hélice, ainsi qu'un certain nombre d'autres faits expérimentaux.

15.2.5. RÔLE JOUÉ PAR LES PHÉNOMÈNES DE DÉSHYDRATATION DANS LES PROCESSUS DE DÉPOSITION CATHODIQUE DES MÉTAUX

Une autre cause probable de la divergence de la théorie de Volmer avec l'expérience réside dans le fait que cette théorie ne tient pas compte de la différence entre la cristallisation au sein de la phase vapeur et l'électrocristallisation. Dans le premier cas les atomes ou

les molécules de la substance sont à l'état libre, alors que dans le second cas ils se présentent sous forme de complexes ioniques ou d'autres complexes en solution. Lors de la déposition cathodique d'un métal à partir d'une solution de son sel simple, l'ion métallique, avant d'entrer dans le réseau cristallin, doit se libérer de l'enveloppe d'hydratation qui l'entoure. Ce processus requiert une énergie considérable s'élevant à des dizaines et des centaines de kilocalories. En effet, comme il ressort du *Tableau 19*, les énergies d'hydratation des ions (sauf des ions monovalents de grande taille) sont, en règle générale, supérieures à 100 kcal/ion-g. Bockris et Conway ont fait remarquer (1958) que lorsque l'on fait entrer en ligne de compte la nécessité de la déshydratation, le tableau du passage des ions dans le réseau cristallin dans les conditions d'électrocristallisation diffère sensiblement du modèle de Kossel-Stranski qui est à la base de la théorie de Volmer. En entrant dans le réseau cristallin, l'ion perd définitivement son enveloppe d'hydratation et sa charge est compensée par le gaz électronique au sein du métal. On peut envisager au moins trois variantes d'insertion dans le métal d'un ion provenant de la solution. La première variante correspond à un transfert de charge qui s'effectue à un endroit quelconque de la cathode en même temps que la déshydratation complète de l'ion, la conséquence en étant l'obtention d'un atome de métal à la surface de l'électrode. Dans ce cas, l'adjonction de l'atome ainsi obtenu au métal se fera selon un schéma s'accordant avec la théorie de Volmer. Toutefois, comme l'a remarqué pour la première fois Lorenz (1954), les atomes de métal formés à la surface diffèrent par leurs propriétés énergétiques des particules situées dans les nœuds du réseau métallique. Les atomes de ce genre ont été appelés *adatomes* (atomes adsorbés) par Lorenz. Etant donné que le front de croissance — les germes bidimensionnels, les dislocations — occupe une portion relativement peu importante de la totalité de la surface de la cathode, le nombre le plus élevé d'adatomes doit se former sur le plan (position *I*) (v. fig. 53) et non aux endroits de croissance (positions *II* et *III*). Pour atteindre le front de croissance, les adatomes doivent se propager par diffusion sur la surface jusqu'au moment où ils trouvent un endroit adéquat (position *III* ou *II*) pour être incorporés dans le réseau. La force motrice de cette diffusion superficielle est le gradient de concentration ou, plus précisément, celui de l'activité des adatomes. De cette manière, la *diffusion superficielle* joue en l'occurrence le rôle d'un élément de liaison indispensable dans le processus d'électrocristallisation global et peut être son stade ralenti, ce que la théorie de Volmer n'avait pas envisagé.

Selon la deuxième variante, la perte de l'enveloppe d'hydratation et le transfert de charge s'effectuent exclusivement aux endroits où un gain d'énergie maximal est assuré grâce à la coordination avec les atomes métalliques avoisinants, qui entrent déjà dans le

réseau cristallin du dépôt cathodique du métal. L'ion complétement hydraté migre à travers la solution vers les régions de la double couche électrique, parallèlement à la surface de la cathode, jusqu'au moment où il atteint l'endroit où le transfert de charge et la déshydratation sont facilités (c.-à-d. la zone de croissance assurant un pas répété de cristallisation). Dans ce cas, la diffusion superficielle des adatomes est exclue; la déshydratation, le transfert de charge et l'incorporation de l'ion métallique dans la composition du réseau cristallin s'effectuent en un seul acte.

La troisième variante est fondée sur la supposition que l'hydratation se déroule par étapes. Les perturbations les moins importantes de l'enveloppe d'hydratation sont observées dans le cas où l'ion se pose sur le plan de la face. Si l'on suppose, par exemple, que la couche d'hydratation interne de l'aqua-ion contienne six molécules d'eau (fig. 55, *a*), l'impact d'un tel ion sur le plan de la face provoque une certaine perturbation de l'enveloppe d'hydratation, entraînant la perte d'une molécule d'eau (fig. 55, *b*). Entre le métal et l'ion partiellement déshydraté on voit s'établir une liaison, les électrons contenus dans le métal neutralisant en partie la charge positive de l'ion. Cet ion incomplètement neutralisé et incomplètement déshydraté a reçu le nom d'*adion* (ion adsorbé). Lorsqu'un aqua-ion se pose sur l'arête d'un germe bidimensionnel, la déformation de l'enveloppe d'hydratation doit être plus importante en vertu des particularités stériques, d'où la perte de deux molécules d'eau au lieu d'une seule (fig. 55, *c*), ce qui nécessite une énergie d'activation plus grande que la pose d'un aqua-ion sur le plan de la face. Une énergie encore plus importante est mise en jeu lors de la pose de l'aqua-ion au point de croissance répétée (fig. 55, *d*) où l'ion est lié le plus solidement au métal; ici, trois molécules d'eau sont perdues. La déshydratation totale et l'incorporation de l'ion dans le réseau cristallin ne se produisent que si ce dernier se trouve entouré de tous côtés d'ions métal; cet état est précédé d'un séjour de l'ion dans la couche superficielle d'atomes (fig. 55, *e*). Il en découle que si l'énergie fournie par la coordination de l'aqua-ion avec les ions du réseau cristallin ne compense pas l'énergie dépensée pour la déshydratation de l'ion, la pose des ions doit être plus probable sur le plan (à la différence du modèle de Kossel-Stranski) que sur la zone du pas répété. C'est la conclusion à laquelle ont abouti les calculs exécutés par Conway et Bockris pour le cas de la déposition de l'argent à un potentiel de charge zéro. Selon eux, l'électrocristallisation des métaux s'effectue en passant par un stade intermédiaire, la formation d'adions sur le plan de la face, qui est suivi de leur diffusion superficielle vers les zones de croissance et de leur incorporation dans le réseau cristallin. Ici, comme dans la théorie de Lorenz, un des stades est représenté par la diffusion superficielle, les adions figurant à la place des adatomes.

L'on n'a pas encore établi laquelle des variantes est la plus probable, la préférence doit toutefois revenir aux deux dernières. L'existence des adatomes (ou des adions) a été mise en évidence par

Fig. 55. Schéma illustrant la déshydratation progressive d'un ion métal, consécutive à son incorporation au réseau cristallin du dépôt

plusieurs méthodes indépendantes qui ont également permis d'en déterminer la concentration. La diffusion superficielle des particules doit jouer le rôle le plus important dans les cas où les zones de croissance (dislocations, germes bidimensionnels) n'occupent qu'une

portion insignifiante de la surface. Alors, du fait de la grande distance x_d que doivent parcourir les particules adsorbées jusqu'à l'endroit de leur incorporation dans le réseau, le gradient de concentration $\Delta c_{ad}/x_d$ et partant la vitesse de la diffusion superficielle seront faibles. La diffusion superficielle peut être le stade ralenti lorsqu'il s'agit de l'électrodéposition des métaux. Ces conditions sont réalisées sur les faces exemptes de défauts (ou sur les faces comportant peu de défauts) et dans le domaine des faibles polarisations (faibles densités de courant), lorsque le nombre de germes est peu élevé. Avec l'augmentation de polarisation, la proportion de la surface active croît par suite de l'accroissement du nombre de germes bidimensionnels et par suite de la conversion des zones d'abord inactives en zones de croissance active (dépassivation). En outre, avec le déplacement du potentiel dans le sens négatif, la concentration des particules augmentera. Tout cela entraînera un accroissement du gradient de concentration, la conséquence en étant que la diffusion superficielle cessera d'être le stade ralenti. La vitesse de déposition sera alors limitée par un autre stade, le plus vraisemblablement par celui de transfert de charge. Pour des polarisations encore plus grandes, le stade ralenti sera le stade d'apport des ions à décharger vers la surface de l'électrode, et le potentiel d'électrode sera déterminé par la surtension de transport.

15.3. Particularités de la formation à la cathode de dépôts polycristallins

Toutes les considérations exposées n'intéressent que la face cristalline d'un indice défini. Or, la déposition cathodique des métaux fournit, en règle générale, des dépôts polycristallins, c.-à-d. des dépôts constitués d'un grand nombre de petits cristaux (ou grains) liés entre eux et présentant des faces de symboles différents, ce qui complique le tableau général du processus. Une de ces complications réside en ce que les faces de symboles différents croissent à des vitesses inégales et que la nature du dépôt varie au cours de l'électrolyse. Dès lors, pour caractériser les dépôts cathodiques, on fait appel, en dehors de la structure cristallographique, à des notions telles que la structure de la croissance, la texture et le caractère du dépôt.

Par *structure de la croissance* on entend les micro- et macroformations dont est constitué le dépôt au cours de sa croissance. Les configurations les plus répandues sont la configuration pyramidale, la configuration stratifiée et leurs combinaisons ou leurs dérivés: la configuration en bloc (pyramides tronquées), la configuration nervurée (cas particulier de la configuration stratifiée aux crêtes nettement prononcées) et la configuration cubique (intermédiaire entre la configuration pyramidale et la configuration stratifiée).

On observe également la croissance sous forme de spirales, whiskers (minces filaments individuels) et dendrites (ramifications arborisées). Aux faibles polarisations ce sont les pyramides qui se forment le plus souvent. Lorsque la polarisation s'accentue, celles-ci cèdent la place à une structure stratifiée, cette dernière passant, à son tour, à des polarisations encore plus grandes, à la forme soit de dépôts polycristallins, soit de dendrites.

Par *texture* on entend l'orientation privilégiée des faces de certains indices des grains constituant le dépôt polycristallin, par rapport à un axe quelconque. Lorsqu'il s'agit de l'électrodéposition, on attache la plus grande importance à l'orientation par rapport à l'axe perpendiculaire à la surface de la cathode, cet axe coïncidant avec la direction de la croissance du dépôt. Si une telle orientation a lieu, on parle de dépôt texturé et de texture correspondant à l'orientation d'un type de face déterminé. Lorsqu'un dépôt de cuivre se forme à partir des solutions de cyanure, l'orientation des cristallites n'a pas lieu et le dépôt n'est pas texturé; lorsque ce même métal se dépose à partir de sulfates, on voit apparaître une texture (011). Dans le cas du nickel on observe une texture (001) quand il se dépose à partir des solutions de sulfates et (112), quand le dépôt provient des solutions de chlorures. La texture s'établit au cours de la déposition et elle peut être tributaire de l'apparition de faces nouvelles qui étaient absentes au stade initial. Comme les faces de symboles différents sont caractérisées par des courants d'échange différents, on peut observer, au cours de la mise en forme du dépôt, une variation du potentiel d'électrode, l'intensité du courant restant inchangée (ou inversement, une variation de l'intensité du courant pour un potentiel constant).

La notion de *caractère* du dépôt repose en fait sur un certain nombre de traits spécifiques, parmi lesquels on notera l'appartenance au type monocristallin ou polycristallin, la taille des grains qui est à la base d'une structure cristalline fine (les dimensions linéaires des cristallites individuelles ne dépassent pas 10^{-5} cm) ou grossière (les dimensions linéaires des grains sont supérieures à 10^{-3} cm), etc. Cette dernière caractéristique sert à décrire qualitativement le dépôt.

15.4. Types de surtensions de phase

S'il s'agit de la formation par voie électrochimique d'une phase cristalline, la surtension de phase, comme il ressort des considérations exposées dans le présent chapitre, est en réalité une combinaison de plusieurs types de surtension, et il serait plus correct de l'appeler *polarisation de phase* $\Delta\varepsilon_{ph}$. La polarisation de phase est généralement constituée de trois types de surtension de phase: la surtension η_3 liée à une formation ralentie des germes tridimensionnels, la sur-

tension η_2 due à une formation ralentie des germes bidimensionnels et la surtension $\eta_{d.s}$ qui tient à une diffusion superficielle lente :

$$\Delta\varepsilon_{ph} = \eta_{ph} = \eta_3 + \eta_2 + \eta_{d.s}. \qquad (15.15)$$

La prédominance de telle ou telle surtension de phase dépend du stade de croissance du dépôt, c.-à-d. du temps écoulé à partir du moment de déclenchement de l'électrolyse ; elle est également fonction de la nature du métal et de celle de la matière formant cathode, de la composition de la solution et, en particulier, de la nature et de la concentration des particules tensio-actives présentes dans la solution, de la densité de courant, de la température, etc.

CHAPITRE XVI

SURTENSION ÉLECTROCHIMIQUE

16.1. Notion de stade électrochimique

Comme il a été souligné plus haut, tout phénomène à l'électrode comporte obligatoirement un ou plusieurs stades auxquels les particules soit gagnent des électrons (acte de réduction), soit en cèdent (acte d'oxydation).

Kolly fut le premier à attirer l'attention (1880) sur la possibilité d'un déroulement lent de ce stade électrochimique. Les travaux de LeBlanc (1910) et d'Izgarychev (1915) ont grandement contribué à mettre en lumière les facteurs déterminant la vitesse finie de cet acte. Ces travaux ont attiré l'attention des électrochimistes sur le rôle important que jouent les phénomènes d'hydratation et de déshydratation des ions dans la cinétique des phénomènes aux électrodes. Kobozev et Nekrassov (1930), dont les recherches avaient pour objet la réaction de dégagement d'hydrogène à la cathode, ont été les premiers à montrer que l'état des particules, après l'acte de décharge, peut être nettement différent de l'état des produits finals de la réaction à l'électrode. La vitesse des actes de décharge et d'ionisation pour la réaction de dégagement d'hydrogène à la cathode a été mesurée par Doline, Erschler et Froumkine (1940).

La première tentative d'élaborer une théorie quantitative de la décharge lente a été entreprise par Erdey-Gruz et Volmer (1930) qui ont déduit une formule traduisant la relation entre le potentiel d'une électrode parcourue par un courant et la densité de courant. La formule qu'ils ont déduite représente l'équation fondamentale de la surtension électrochimique et s'accorde avec l'équation empirique pour la surtension d'hydrogène. Toutefois, la théorie de la décharge lente, sous sa forme primitive, comportait un certain nombre d'hypothèses insuffisamment argumentées et ne pouvait expliquer d'une façon satisfaisante toute la diversité des données expérimentales. La contribution la plus importante au développement de la théorie de la décharge lente a été apportée par Froumkine (1933) qui a été le premier à faire entrer en ligne de compte l'influence de la structure de la double couche électrique sur la cinétique des processus électrochimiques. Ses idées ont puissamment contribué

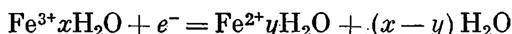
à fixer les principales directions de recherches qui caractérisèrent l'évolution de la science électrochimique et son état actuel.

Si un acte électrochimique limite la vitesse du processus électrochimique dans son ensemble, le déplacement du potentiel observé lors de la circulation du courant est souvent appelé soit *surtension de décharge lente* (*d'ionisation lente*), soit, surtout ces derniers temps, *surtension de transfert de charge*. Toutefois, l'essence même du stade électrochimique proprement dit ne se ramène pas uniquement à la variation de valence des particules (acte de décharge-ionisation) ou bien exclusivement au transfert de charge à travers l'interface électrode-électrolyte. Le gain (ou la perte) d'un électron par une particule provoque simultanément un changement d'état physico-chimique et énergétique de cette particule. C'est ainsi qu'au cours de la réaction



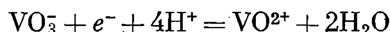
$$H_3O^+ + e^- = H_{ads} + H_2O$$

le gain d'un électron par la particule H_3O^+ signifie, non seulement la variation de la charge à partir de la valeur $z_1 = 1$ jusqu'à la valeur $z_2 = 0$, mais aussi la transformation d'un proton hydraté en un atome d'hydrogène adsorbé par l'électrode, c.-à-d. la rupture des liaisons entre l'ion hydrogène et le solvant et l'établissement d'une liaison entre l'atome d'hydrogène et le métal. Lors de la réduction des ions ferriques en ions ferreux



$$Fe^{3+}xH_2O + e^- = Fe^{2+}yH_2O + (x-y)\,H_2O$$

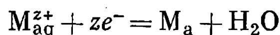
on assiste au gain d'un électron ($z = 1$), à la variation des charges ioniques de $z_1 = 3$ à $z_2 = 2$ et à un réarrangement des enveloppes d'hydratation entraînant la perte de $(x - y)$ molécules d'eau. Dans le cas de la réduction du vanadate en vanadyle



$$VO_3^- + e^- + 4H^+ = VO^{2+} + 2H_2O$$

en même temps que le gain d'un électron ($z = 1$), il y a variation du nombre d'atomes d'oxygène entrant dans la composition de l'ion (qui passe de 3 à 1), de la valence de l'ion à partir de $n_1 = 5$ jusqu'à $n_2 = 4$ et de sa charge, de $z_1 = -1$ à $z_2 = +2$. Ici le nombre des électrons intervenant dans le stade de décharge ne peut être défini comme la différence des charges effectives des particules avant et après l'acte électrochimique, mais il traduit la différence des valences n_1 et n_2.

Lors de l'électrodéposition d'un métal à partir d'une solution de sel simple de ce métal, l'ion métallique passe de l'aquacomplexe à l'état d'un adatome (ou d'un adion)



$$M_{aq}^{z+} + ze^- = M_a + H_2O$$

avec incorporation ultérieure de ce dernier dans le réseau du métal.

Il y a lieu de noter que l'électrodéposition des métaux peut être considérée non comme une réaction de décharge avec transfert d'électrons à partir du métal de la cathode à l'ion métallique en solution, mais comme le passage de cet ion d'une phase (solution) à une autre (métal) avec compensation de sa charge par les électrons libres du métal



$$M^{z+}_{aq} + ze^-_{[M]} + H_2O$$

où $e^-_{[M]}$ correspond à un électron contenu dans la phase métallique.

De cette manière, le gain ou la perte de charge par une particule donne toujours lieu à un réarrangement de la structure et à un changement de la nature de cette particule. Plus ces changements sont profonds, plus l'énergie d'activation doit être grande et plus la vitesse de déroulement du stade électrochimique proprement dit sera basse, c.-à-d. que plus il sera probable que ce stade précisément détermine la vitesse du processus d'électrode dans son ensemble et provoque l'apparition d'une surtension; dans la suite, elle sera appelée *surtension électrochimique* * $\eta_{\text{él}}$ (ou η tout court).

On avait élaboré la théorie de la surtension électrochimique en s'inspirant des faits établis pour le dégagement d'hydrogène à la cathode et on l'avait étendue par la suite aux autres phénomènes aux électrodes. Cette théorie repose sur la doctrine classique de la cinétique des réactions chimiques hétérogènes. Les relations quantitatives entre la valeur de la surtension η et la densité de courant i ont été obtenues à l'aide du principe de Brönsted qui postule le parallélisme entre l'énergie d'activation U_a et l'effet thermique $\overline{Q}_r$ (ou le potentiel isobare ΔG) pour un certain nombre de réactions analogues. L'interprétation des phénomènes aux électrodes au point de vue quanto-mécanique est de date relativement récente, bien que des tentatives isolées aient été entreprises à cette fin dès le milieu des années trente (Gurney, Essine, parmi d'autres). Les études fondamentales en la matière sont dues à Khristov, Marcus, Lévitch, entre autres. L'exposé des communications ayant pour objet l'interprétation des phénomènes aux électrodes du point de vue quanto-mécanique dépasse le cadre du présent ouvrage.

16.2. Principes fondamentaux de la théorie de la surtension électrochimique

La théorie de la surtension électrochimique se rapportait initialement au cas où l'on pouvait négliger la structure fine de la double couche électrique et faire abstraction de la distribution du potentiel entre la couche Helmholtz et la couche diffuse. Cette admission se justifie (avec le maximum d'efficacité, dans le domaine des faibles

* Pour désigner ce type de surtension, on fera aussi quelquefois usage d'autres termes choisis parmi ceux qui sont le plus couramment utilisés.

surtensions) si les conditions suivantes sont remplies. Primo, la solution contient, en concentration suffisamment élevée ($\geqslant 0{,}1$ mole/l), des particules intervenant dans l'acte électrochimique, ou bien, en excès considérable, un électrolyte tensio-inactif étranger, la concentration de ses particules, qui déterminent le potentiel, pouvant être quelconque. Secundo, la solution est exempte de particules capables d'être adsorbées de façon spécifique par l'électrode. Tertio, le potentiel de l'électrode est suffisamment éloigné du potentiel de charge zéro. Si ces trois conditions sont réalisées le potentiel zêta ne changera pas et restera faible, son rôle pourra de ce fait être négligé. Pour de nombreux processus électrochimiques d'une importance pratique considérable ces conditions sont remplies.

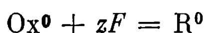
En outre, la variante primitive de la théorie de la surtension électrochimique faisait abstraction de la différence éventuelle entre la nature des particules intervenant directement dans un acte électrochimique élémentaire et celle des particules représentant les corps de départ et les produits finals de la réaction électrochimique. Posons qu'à l'acte de décharge correspond l'équation



$$\mathrm{Ox} + z_j F = \mathrm{R}, \qquad (16.1)$$

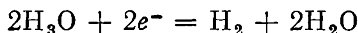
où Ox = les particules présentes au voisinage de l'électrode et subissant la réduction en gagnant z_j électrons
R = les particules résultant directement du transfert de la charge.

La nature des particules Ox et R peut, généralement parlant, ne pas coïncider avec celle des particules Ox^0 et R^0 correspondant à la réaction d'électrode globale



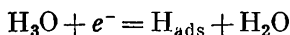
$$\mathrm{Ox}^0 + zF = \mathrm{R}^0$$

aussi bien que l'égalité $z = z_j$ peut ne pas être vérifiée. Ainsi, par exemple, dans le dégagement d'hydrogène à la cathode, les produits finals R^0 sont représentés par les molécules d'hydrogène et $z = 2$



$$2H_3O + 2e^- = H_2 + 2H_2O$$

alors que l'acte électrochimique individuel fournit un atome d'hydrogène absorbé par l'électrode et $z_j = 1$



$$H_3O + e^- = H_{ads} + H_2O$$

Lors de l'électrodéposition d'un métal à partir d'électrolytes complexes, la composition des ions qui subissent la décharge (Ox) est souvent différente de la composition des particules complexes (Ox^0) prépondérantes dans la solution. De même, un acte élémentaire de transfert de charge, au cours de l'électrocristallisation, fournit des adatomes qui ne donnent qu'ensuite du métal compact. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que dans le cas d'une surtension purement électrochimique, lorsque celle-ci est seule responsable de tout le

déplacement du potentiel par rapport au potentiel d'équilibre (ou réversible) quand le courant passe, c.-à-d. lorsque

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_r = \eta_{él}, \tag{16.2}$$

tous les autres stades sont considérés comme réversibles ou pratiquement réversibles. Il s'ensuit que le stade qui met les corps de départ dans l'état précédant l'acte de décharge, aussi bien que le stade de transformation des particules résultant directement de l'acte électrochimique en produits finals, sont des stades réversibles. Dès lors, la concentration des particules Ox et R devient exprimable par l'intermédiaire des concentrations d'équilibre des particules initiales Ox^0 et finales R^0 à l'aide des constantes d'équilibre des réactions correspondantes.

La vitesse de la réaction électrochimique (16.1) exprimée en unités de densité de courant circulant dans le sens direct $\vec{i}$ et le sens inverse $\overleftarrow{i}$ peut être décrite par les équations cinétiques générales

$$\vec{i} = zFk_1c_{Ox} \tag{16.3}$$

et

$$\overleftarrow{i} = zFk_2c_R, \tag{16.4}$$

les constantes de vitesse dans le sens direct k_1 et dans le sens inverse k_2 étant, ce qui n'est pas le cas dans les réactions chimiques classiques, fonction du potentiel d'électrode. A l'état d'équilibre, c.-à-d. pour un potentiel d'équilibre (réversible) ε_r du système, on a

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = zFk_1^0c_{Ox} = zFk_2^0c_R = i^0, \tag{16.5}$$

où i^0 = le courant d'échange au stade électrochimique
k_1^0 et k_2^0 = les valeurs particulières des constantes de vitesse pour $\varepsilon = \varepsilon_r$.

Dans le cas d'un décalage du potentiel d'électrode dans un sens quelconque, jusqu'à une valeur ε, par rapport au potentiel d'équilibre, la réaction (16.1) se déroulera dans un sens privilégié quelconque à une vitesse i_ε déterminée par l'équation

$$i_\varepsilon = \vec{i} - \overleftarrow{i} = zF\,({}_\varepsilon k_1c_{Ox} - {}_\varepsilon k_2c_R). \tag{16.6}$$

On a supposé que l'énergie d'activation des réactions électrochimiques peut être divisée en composantes chimique et électrique. La première d'entre elles correspond au cas où la différence de potentiel métal-solution g_{ML} est nulle; elle peut être désignée par U_0. La seconde composante traduit la variation de l'énergie d'activation par suite de l'établissement d'un champ électrique dans la double couche, résultant de l'apparition de la d.d.p. g_{ML}; cette dernière

composante est désignée par $U_{\text{él}}$. Les équations (16.3) et (16.4) pourront alors s'écrire

$$\overrightarrow{i} = zF_{\varepsilon}k_1c_{\text{Ox}}e^{-\frac{\overrightarrow{U}_0+\overrightarrow{U}_{\text{él}}}{RT}} \quad (16.7)$$

et

$$\overleftarrow{i} = zF_{\varepsilon}k_2c_{\text{R}}e^{-\frac{\overleftarrow{U}_0+\overleftarrow{U}_{\text{él}}}{RT}}. \quad (16.8)$$

Si la différence de potentiel g_{ML} ainsi apparue est négative, la vitesse de la réaction directe (cathodique) doit croître et celle de la réaction inverse (anodique) diminuer proportionnellement à la variation de la composante électrique de l'énergie d'activation. L'énergie du champ électrique zFg_{ML} est partagée entre deux réactions particulières. Le coefficient de distribution α, caractérisant la fraction de l'énergie de la double couche électrique qui intervient dans la réaction directe, porte le nom de *coefficient de transfert.* En supposant, en vertu de ce qui vient d'être dit, que la réaction directe met en jeu une fraction α de l'énergie, et la réaction inverse, une fraction $(1 - \alpha)$, on peut écrire, au lieu de (16.7) et (16.8),

$$\overrightarrow{i} = zF_{\varepsilon}k_1c_{\text{Ox}}e^{-\frac{\overrightarrow{U}_0}{RT}}e^{-\frac{\alpha zFg_{\text{ML}}}{RT}} \quad (16.9)$$

et

$$\overleftarrow{i} = zF_{\varepsilon}k_2c_{R}e^{-\frac{\overleftarrow{U}_0}{RT}}e^{\frac{(1-\alpha)zFg_{\text{ML}}}{RT}}. \quad (16.10)$$

La différence de signe des seconds exposants dans les équations (16.9) et (16.10) est due au fait que l'énergie du champ, ainsi qu'on l'a déjà signalé, accélère l'une des réactions particulières et ralentit l'autre. Il ressort de (16.9) et (16.10) qu'à $g_{\text{ML}} < 0$ la vitesse du processus direct ira croissant, alors que celle du processus inverse accusera un déclin. Si $g_{\text{ML}} = 0$, les grandeurs $\overrightarrow{i}$ et $\overleftarrow{i}$ seront inégales. Leur différence

$$i_{g_{\text{ML}}=0} = (\overrightarrow{i} - \overleftarrow{i})_{g_{\text{ML}}=0}$$

devra traduire la vitesse de la réaction chimique dans les conditions choisies (concentrations de Ox et de R, température, pression, etc.), réaction catalysée par la matière, d'une électrode donnée. La valeur de g_{ML} ne saurait être déterminée par voie expérimentale, mais elle peut être mise en relation avec celle du potentiel d'électrode, rapportée à une échelle conventionnelle (telle que l'échelle d'hydrogène) à l'aide de l'équation

$$g_{\text{ML}} = \varepsilon + \text{const}, \quad (16.11)$$

où la constante dépend de la nature de l'électrode de référence. En recourant à (16.11), on peut récrire (16.9) et (16.10) comme suit

$$\vec{i} = zFk'_1 c_{Ox} e^{-\frac{\vec{U}_0}{RT}} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} = zF\vec{k} c_{Ox} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} \tag{16.12}$$

et

$$\overleftarrow{i} = zFk'_2 c_R e^{-\frac{\vec{U}_0}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}} = zF\overleftarrow{k} c_R e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}}, \tag{16.13}$$

d'où l'on déduit

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = zF\left(\vec{k} c_{Ox} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_R e^{-\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}}\right). \tag{16.14}$$

Si $\varepsilon = \varepsilon_r$, on aura

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = 0$$

ou

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = zF\vec{k} c_{Ox} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon_r}{RT}} = zF\overleftarrow{k} c_R e^{\frac{(1-\alpha) zF\varepsilon_r}{RT}} \equiv i^0. \tag{16.15}$$

Etant donné que

$$\varepsilon_r = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_R},$$

on déduit à partir de (16.15) que

$$i^0 = zF\vec{k} c_{Ox}^{(1-\alpha)} c_R^{\alpha} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon^0}{RT}} = zF\overleftarrow{k} c_{Ox}^{(1-\alpha)} c_R^{\alpha} e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon^0}{RT}} \tag{16.16}$$

ou

$$i^0 = zFk^0 c_{Ox}^{(1-\alpha)} c_R^{\alpha}, \tag{16.17}$$

où k^0 est la constante de vitesse de la réaction (16.1), déterminable par l'équation

$$k^0 = \vec{k} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon^0}{RT}} = \overleftarrow{k} e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon^0}{RT}}.$$

Les formules (16.14) et (16.15) correspondent aux équations d'Erdey-Gruz et de Volmer, déduites pour les réactions de dégagement d'hydrogène à la cathode. Dans l'équation (16.17), le courant d'échange est fonction des concentrations en particules Ox et R. Si $c_{Ox} = 1$ et que $c_R = 1$, la valeur particulière du courant d'échange, correspondant à ces concentrations unitaires, est appelée *courant d'échange standard* i^0_{st}. Il est évident que

$$i^0 = i^0_{st} c_{Ox}^{(1-\alpha)} c_R^{\alpha}. \tag{16.18}$$

En substituant dans (16.12), (16.13) et (16.14) l'expression pour i^0 tirée de (16.15), on obtient respectivement

$$\vec{i} = i^0 e^{-\frac{\alpha z F \eta_{\text{él}}}{RT}}, \tag{16.19}$$

$$\overleftarrow{i} = i^0 e^{\frac{(1-\alpha) z F \eta_{\text{él}}}{RT}} \tag{16.20}$$

et

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i^0 \left(e^{-\frac{\alpha z F \eta_{\text{él}}}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) z F \eta_{\text{él}}}{RT}} \right), \tag{16.21}$$

où $\eta_{\text{él}} = \varepsilon_i - \varepsilon_r$ est la surtension électrochimique.

Les cas particuliers importants qui vont suivre découlent des équations (16.14) et (16.21).

1° Le potentiel d'électrode est égal au potentiel d'équilibre (ou réversible), autrement dit $\varepsilon = \varepsilon_r$. On a alors

$$i = 0 \quad \text{et} \quad \vec{i} = \overleftarrow{i},$$

tandis que

$$zF\vec{k}c_{\text{Ox}} e^{-\frac{\alpha z F \varepsilon_r}{RT}} = zF\overleftarrow{k}c_{\text{R}} e^{\frac{(1-\alpha) z F \varepsilon_r}{RT}}. \tag{16.22}$$

La résolution de (16.22) par rapport à ε_r fournit l'équation de Nernst pour le potentiel d'électrode d'équilibre (ou réversible) *

$$\varepsilon_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{R}}} = \frac{RT}{zF} \ln K + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{R}}} =$$

$$= \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{R}}}. \tag{16.23}$$

2° Le système ne s'écarte que légèrement de l'état d'équilibre, la surtension est peu importante et correspond à l'inégalité $zF\eta \ll RT$. Dans ce cas, chaque exposant de l'équation (16.21) peut être développé en série et l'on peut se borner aux deux premiers termes de cette série

$$e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}} = 1 - \frac{\alpha z F \eta}{RT}$$

et

$$e^{\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}} = 1 + \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}.$$

On a alors

$$i_{\eta \to 0} = \vec{i} - \overleftarrow{i} = -i^0 \frac{zF}{RT} \eta \tag{16.24}$$

* Ici on néglige la différence entre Ox et R, d'une part, et entre Ox^0 et R^0 d'autre part.

ou bien

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i^0}. \tag{16.25}$$

Les équations (16.24) et (16.25) témoignent que dans le domaine des faibles surtensions il existe une relation linéaire entre η et i. La grandeur $\frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i^0}$ est un analogue cinétique de la résistance dans la formule d'Ohm et s'appelle *résistance de polarisation à une surtension électrochimique* $R_{\text{él}}$:

$$R_{\text{él}} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i^0}. \tag{16.26}$$

La valeur de $R_{\text{él}}$ correspond à la dérivée de la surtension par rapport au courant pour $\eta \to 0$, soit

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta \to 0} = -\frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i^0} = +R_{\text{él}}. \tag{16.27}$$

En utilisant la grandeur $R_{\text{él}}$, on peut écrire, au lieu de (16.25),

$$\eta = +R_{\text{él}} i. \tag{16.28}$$

3° Le système s'écarte de l'équilibre de façon considérable et il est traversé par un courant i d'intensité considérable. Si $\vec{i} \gg \overleftarrow{i}$, c.-à-d. que s'il y a un processus cathodique, on peut négliger le second terme dans (16.14) en comparaison du premier et définir i comme une fonction du potentiel à l'aide de l'équation (16.12):

$$i_c = \vec{i} = zF\vec{k}c_{\text{Ox}}e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}}$$

ou

$$\varepsilon = \frac{RT}{\alpha zF} \ln zF\vec{k} + \frac{RT}{\alpha zF} \ln c_{\text{Ox}} - \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_c. \tag{16.29}$$

En partant de (16.21), on obtient pour les mêmes conditions

$$i_c = \vec{i} = i^0 e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}$$

ou

$$\eta = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i^0 - \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_c. \tag{16.30}$$

Si l'on introduit les notations

$$2{,}3\,\frac{RT}{\alpha zF} \lg i^0 = a_c \tag{16.31}$$

et

$$-2{,}3\,\frac{RT}{\alpha zF} = b_c, \tag{16.32}$$

on pourra récrire l'équation (16.30) comme suit

$$\eta = a_c + b_c \lg i. \qquad (16.33)$$

L'équation (16.33) a été déduite pour la première fois par Tafel (1905) qui s'inspirait, il est vrai, d'autres considérations; elle est connue sous le nom de *formule de Tafel*; les grandeurs a_c et b_c sont appelées *constantes de la formule de Tafel* ou *constantes de Tafel*.

On peut aussi aboutir à l'équation (16.33) en partant de la définition de la surtension

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_s,$$

et en substituant à ε_i et à ε_r leurs valeurs tirées de (16.29) et de (16.23).

Dans le cas où $\vec{i} \ll \overleftarrow{i}$, c.-à-d. dans le cas d'un processus anodique, $i = -i_a = -\overleftarrow{i}$ et l'on pourra négliger, dans l'équation (16.21), le premier terme au regard du second:

$$i_a = i^0 e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \qquad (16.34)$$

ou

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)\,zF} \ln i^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)\,zF} \ln i_a. \qquad (16.35)$$

En introduisant les notations

$$-2{,}3\,\frac{RT}{(1-\alpha)\,zF}\,\lg i^0 = a_a$$

et

$$2{,}3\,\frac{RT}{(1-\alpha)\,zF} = b_a,$$

on transforme l'équation (16.35) en formule de Tafel pour le processus anodique:

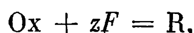
$$\eta = a_a + b_a \lg i. \qquad (16.36)$$

16.3. Théorie de la surtension électrochimique compte tenu de la structure de la double couche électrique

Dans la cinétique du stade de transfert de charge, dont le caractère ralenti est la cause directe de l'apparition d'une surtension électrochimique, un rôle particulièrement important doit être joué par la structure de la double couche électrique à l'interface. En effet, si les autres stades du processus à l'électrode — le transport des particules et la transformation chimique homogène — interviennent au voisinage, il est vrai, de l'interface électrode-électrolyte mais loin toutefois au-delà des limites de la double couche, l'acte électrochimique proprement dit se produit au sein même de cette couche. Dès lors, la répartition du potentiel dans la double couche et l'orienta-

tion des particules réagissantes dans cette couche doivent influer de façon considérable tant sur la vitesse de l'acte électrochimique que sur l'importance de la surtension électrochimique. Froumkine, qui a été le premier à énoncer cette idée, en a donné une expression quantitative en s'appuyant sur certaines hypothèses. La première d'entre elles se résume ainsi : la double couche qui existe en réalité peut être décrite d'une façon satisfaisante par le modèle de Stern. La deuxième hypothèse postule que l'acte électrochimique ne met en jeu que les particules présentes dans la partie dense de la double couche électrique, c.-à-d. au voisinage immédiat de la surface de l'électrode. La conséquence en est que l'énergie moyenne des particules chargées et leur concentration au voisinage de la surface doivent être différentes de celles que l'on observe dans la profondeur de la solution. Ces différences sont dues à l'existence d'une différence de potentiel ζ dans la partie diffuse de la double couche électrique.

Une des variantes modifiées de la formule de Froumkine pour la surtension électrochimique est donnée ci-dessous. Posons que la réaction d'électrode globale est décrite par l'équation (16.1)



$$\mathrm{Ox} + zF = \mathrm{R},$$

la charge des particules Ox et R étant égale à z_1 et z_2 respectivement et $z = z_1 - z_2$. Pour simplifier, on peut supposer que la totalité des charges z soient transférées au cours d'un seul acte électrochimique élémentaire, c.-à-d. que $z_j = z$. On a intérêt à diviser le déroulement de la réaction (16.1) dans le temps, en plusieurs étapes qui diffèrent l'une de l'autre par la nature des particules présentes dans le système et par leur disposition relativement à l'interface électrode-électrolyte (fig. 56). A chaque étape correspond une certaine valeur du potentiel thermodynamique du système (16.1). Envisageons ces étapes.

1° La réaction (16.1) n'est pas encore amorcée. Le système renferme des particules Ox en solution (au-delà des limites de la double couche) et z électrons au sein du métal (fig. 56, *a*). Si l'on rapporte le potentiel du métal à une région située au sein de la solution, où il est admis nul par convention, le potentiel thermodynamique standard G_{I}^0 du système considéré dans cet état sera égal à

$$G_{\mathrm{I}}^0 = \mu_{\mathrm{L}}^{\mathrm{Ox}} + z\mu_{[\mathrm{M}]}^{e} - zFg_{\mathrm{ML}}. \qquad (16.37)$$

Les particules Ox possèdent une charge z_1 mais, comme le potentiel électrique à l'endroit où elles se trouvent est nul, l'équation (16.37) ne renferme que le potentiel chimique $\mu_{\mathrm{L}}^{\mathrm{Ox}}$ qu'elles ont en solution. L'énergie des électrons au sein du métal est caractérisée par la somme de leur potentiel chimique $\mu_{[\mathrm{M}]}^{e}$ et d'un terme de nature électrique zFg_{ML}, où g_{ML} est le potentiel Galvani métal-solution.

2° Après avoir franchi la chute de potentiel ζ, les particules Ox prennent leurs positions dans la partie dense de la double couche.

La réaction ne s'est pas encore produite et z électrons se trouvent toujours au sein du métal. Dès lors, le potentiel thermodynamique G^0_{II} de cette deuxième étape (fig. 56, *b*) est défini par

$$G^0_{\text{II}} = \mu^{\text{Ox}}_{\text{L}_{\text{II}}} + z_1 F\zeta + z\mu^e_{\text{M}} - zFg_{\text{ML}}, \qquad (16.38)$$

où l'indice L_{II} se rapporte à la partie dense de la double couche en solution.

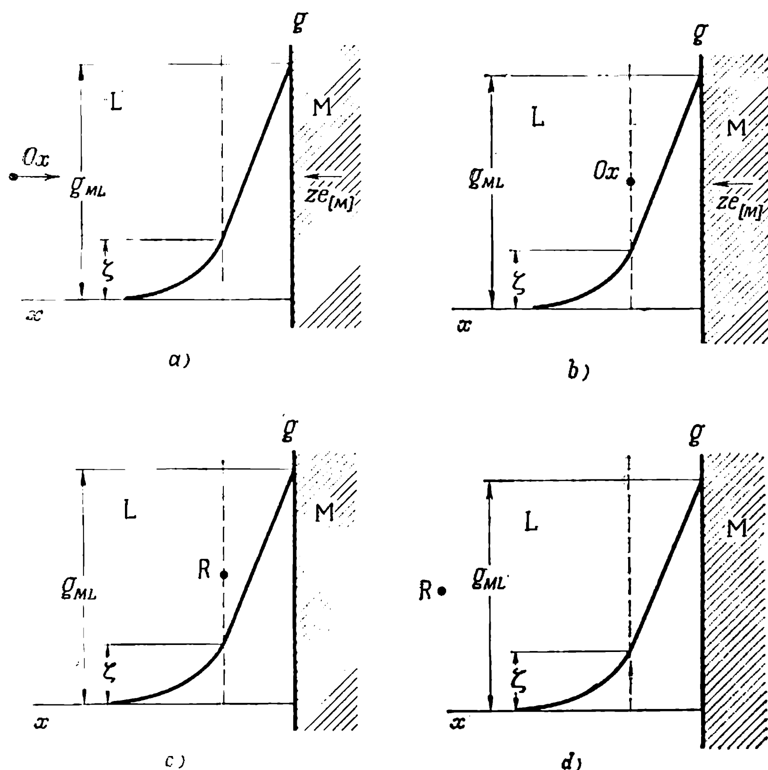
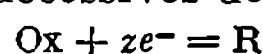


Fig. 56. Etapes successives de la réaction (*a* à *d*) :


$\text{Ox} + ze^- = \text{R}$

3° Il y a formation d'un complexe activé. Le potentiel thermodynamique standard de cet état de transition est égal à une certaine grandeur G^0_* :

$$G^0_{\text{III}} = G^0_*. \qquad (16.39)$$

4° Les particules Ox, après avoir gagné z électrons (le métal ne contiendra donc plus d'électrons), se sont transformées en particules R présentes dans la partie dense de la double couche (fig. 56, *c*).

Par conséquent, le potentiel thermodynamique standard G^0_{IV} sera déterminé par

$$G^0_{IV} = \mu^R_{L_{II}} + z_2 F \zeta. \tag{16.40}$$

5° Les particules R ont quitté la double couche (fig. 56, *d*). Le potentiel thermodynamique standard G^0_V est égal au potentiel chimique de ces particules

$$G^0_V = \mu^R_L. \tag{16.41}$$

En plus, pour décrire la cinétique d'un processus d'oxydoréduction, on fait appel à la théorie des vitesses absolues des réactions chimiques. Relativement aux processus électrochimiques, la vitesse de la réaction se déroulant dans le sens direct s'écrit

$$\vec{i} = xzF \frac{kT}{h} c_{Ox} e^{-\frac{\Delta \vec{G}^0}{RT}}, \tag{16.42}$$

et dans le sens inverse

$$\overleftarrow{i} = xzF \frac{kT}{h} c_R e^{-\frac{\Delta \overleftarrow{G}^0}{RT}}, \tag{16.43}$$

où x = un coefficient de transmission déterminant la probabilité de déroulement du processus; il est généralement posé égal à l'unité
k = la constante de Boltzmann
h = la constante de Planck.
$\Delta \overleftarrow{G}^0$ et $\Delta \overleftarrow{G}^0$ = les énergies d'activation standard pour les processus de déroulement de la réaction (16.1) dans le sens direct et dans le sens inverse respectivement.

La grandeur $\Delta \vec{G}^0$ est définie comme la différence entre l'énergie à l'état de transition et l'énergie à l'état initial (état I):

$$\Delta \vec{G}^0 = G^0_* - G^0_I, \tag{16.44}$$

et $\Delta \overleftarrow{G}^0$, comme la différence entre l'énergie à l'état de transition et l'énergie à l'état final (état V):

$$\Delta \overleftarrow{G}^0 = G^0_* - G^0_V. \tag{16.45}$$

On n'est pas parvenu jusqu'à présent à calculer la quantité G^0_*, aussi a-t-on recours à des hypothèses plus ou moins plausibles lorsqu'il s'agit de trouver les grandeurs $\Delta \vec{G}^0$ et $\Delta \overleftarrow{G}^0$. Ainsi, la valeur du potentiel thermodynamique étant normalement égale à la somme des potentiels électrochimiques de l'ensemble des particules munies de

coefficients stœchiométriques correspondants

$$G^0 = \sum \nu_j \mu_{j\,(\text{él. ch})}, \tag{16.46}$$

elle pourra être développée en composantes chimique et électrique:

$$G^0 = \sum \nu_j \mu_j + \sum \nu_j z_j F g_{\text{ML}} = G^0_{\text{ch}} + G^0_{\text{él}}. \tag{16.47}$$

En procédant de la sorte, on peut aussi présenter l'énergie d'activation comme la somme des énergies chimique et électrique, c.-à-d. sous la forme

$$\Delta \overrightarrow{G}{}^0 = \Delta \overrightarrow{G}{}^0_{\text{ch}} + \Delta \overrightarrow{G}{}^0_{\text{él}} \tag{16.48}$$

et

$$\Delta \overleftarrow{G}{}^0 = \Delta \overleftarrow{G}{}^0_{\text{ch}} + \Delta \overleftarrow{G}{}^0_{\text{él}}. \tag{16.49}$$

Les équations de ce genre sont également valables pour toutes les grandeurs caractérisant les diverses étapes de réalisation de la réaction (16.1):

$$G^0_{\text{I}} = G^0_{\text{Ich}} + G^0_{\text{Iél}} = G^0_{\text{Ich}} + (-zFg_{\text{ML}}); \tag{16.50}$$

$$G^0_{\text{II}} = G^0_{\text{IIch}} + G^0_{\text{IIél}} = G^0_{\text{IIch}} + z_1F\zeta + (-zFg_{\text{ML}}); \tag{16.51}$$

$$G^0_{\text{III}} = G^0_{*} = G^0_{*\text{ch}} + G^0_{*\text{él}}; \tag{16.52}$$

$$G^0_{\text{IV}} = G^0_{\text{IVch}} + G^0_{\text{IVél}} = G^0_{\text{IVch}} + z_2F\zeta; \tag{16.53}$$

$$G^0_{\text{V}} = G^0_{\text{Vch}} + G^0_{\text{Vél}} = G^0_{\text{Vch}}. \tag{16.54}$$

Compte tenu de (16.48) et de (16.50), l'équation (16.44) peut être récrite sous la forme suivante:

$$\Delta \overrightarrow{G}{}^0 = G^0_{*} - G^0_{\text{I}} = \Delta \overrightarrow{G}{}^0_{\text{ch}} + G^0_{*\text{él}} - G^0_{\text{Iél}} \tag{16.55}$$

ou bien, en ajoutant et en soustrayant $G^0_{\text{II él}}$, sous cette forme

$$\Delta \overrightarrow{G}{}^0 = \Delta G^0_{\text{ch}} + G^0_{*\text{él}} - G^0_{\text{IIél}} + (G^0_{\text{IIél}} - G^0_{\text{Iél}}). \tag{16.56}$$

On peut supposer (c'est ce qu'ont fait Parsons et Delahay) que la différence entre les composantes électriques entrant dans les potentiels thermodynamiques à l'état de transition et à l'état II constitue une certaine fraction α $(0 \leqslant \alpha \leqslant 1)$ de la différence entre les composantes électriques des potentiels thermodynamiques à l'état IV et à l'état II:

$$G^0_{*\text{él}} - G^0_{\text{IIé}} = \alpha\,(G^0_{\text{IVél}} - G^0_{\text{IIél}}). \tag{16.57}$$

En combinant (16.56) et (16.57), on obtient

$$\Delta \overrightarrow{G}{}^0 = \Delta \overrightarrow{G}{}^0_{\text{ch}} + \alpha\,(G^0_{\text{IVél}} - G^0_{\text{IIél}}) + (G^0_{\text{IIél}} - G^0_{\text{Iél}}) \tag{16.58}$$

ou, après avoir introduit les valeurs des composantes électriques des potentiels thermodynamiques, valeurs tirées de (16.50), (16.51) et (16.53)

$$\Delta\overrightarrow{G}^0 = \Delta\overrightarrow{G}^0_{\mathrm{ch}} + \alpha\,(z_2F\zeta - z_1F\zeta + zFg_{\mathrm{ML}}) + (z_1F\zeta - zFg_{\mathrm{ML}} + zFg_{\mathrm{ML}}) = \\ = \Delta\overrightarrow{G}^0_{\mathrm{ch}} + \alpha zFg_{\mathrm{ML}} - (\alpha z - z_1)\,F\zeta. \qquad (16.59)$$

Les mêmes assertions faites pour la grandeur $\Delta\overleftarrow{G}^0$ conduisent à

$$\Delta\overleftarrow{G}^0 = \Delta\overleftarrow{G}^0_{\mathrm{ch}} - (1-\alpha)\,zFg_{\mathrm{ML}} - (\alpha z - z_1)\,F\zeta. \qquad (16.60)$$

Les équations (16.42) et (16.43) pourront alors être récrites, compte tenu de (16.59) et de (16.60), comme suit:

$$\overrightarrow{i} = xzF\,\frac{\mathrm{k}T}{h}\,c_{\mathrm{Ox}}\exp\left\{-\frac{\Delta\overrightarrow{G}^0_{\mathrm{ch}}}{RT} - \frac{\alpha zFg_{\mathrm{ML}}}{RT} + \frac{(\alpha z - z_1)\,F\zeta}{RT}\right\} \qquad (16.61)$$

et

$$\overleftarrow{i} = xzF\,\frac{\mathrm{k}T}{h}\,c_{\mathrm{R}}\exp\left\{-\frac{\Delta\overleftarrow{G}^0_{\mathrm{ch}}}{RT} + \frac{(1-\alpha)\,zFg_{\mathrm{ML}}}{RT} + \frac{(\alpha z - z_1)\,F\zeta}{RT}\right\}. \qquad (16.62)$$

Etant donné que $x = 1$ et que

$$g_{\mathrm{ML}} = \varepsilon + \mathrm{const},$$

où ε est le potentiel d'électrode dans l'échelle d'hydrogène, on a

$$\overrightarrow{i} = zF\frac{\mathrm{k}T}{h}c_{\mathrm{Ox}}\exp\left\{-\frac{\Delta\overrightarrow{G}^0_{\mathrm{ch}}}{RT} - \frac{\alpha zF\,\mathrm{const}}{RT} - \frac{\alpha zF\varepsilon}{RT} + \frac{(\alpha z - z_1)\,F\zeta}{RT}\right\} \qquad (16.63)$$

et

$$\overleftarrow{i} = zF\frac{\mathrm{k}T}{h}c_{\mathrm{R}}\exp\left\{-\frac{\Delta\overleftarrow{G}^0_{\mathrm{ch}}}{RT} + \frac{(1-\alpha)\,zF\,\mathrm{const}}{RT} + \frac{(1-\alpha)\,zF\varepsilon}{RT} + \frac{(\alpha z - z_1)\,F\zeta}{RT}\right\}. \qquad (16.64)$$

Si l'on réunit toutes les grandeurs qui ne dépendent ni du potentiel ni de la concentration et que l'on les présente comme des constantes, on pourra écrire, au lieu de (16.63) et (16.64),

$$\overrightarrow{i} = zF\overrightarrow{k}c_{\mathrm{Ox}}\exp\left\{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT} + \frac{(\alpha z - z_1)\,F\zeta}{RT}\right\} \qquad (16.65)$$

et

$$\overleftarrow{i} = zF\overleftarrow{k}c_{\mathrm{R}}\exp\left\{\frac{(1-\alpha)\,zF\varepsilon}{RT} + \frac{(\alpha z - z_1)\,F\zeta}{RT}\right\}. \qquad (16.66)$$

Le courant qui en résulte et qui traverse l'électrode à un potentiel ε donné sera déterminé par

$$i = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i} = zFe^{\frac{(\alpha z - z_1)\,F\zeta}{RT}}\left(\overrightarrow{k}c_{\mathrm{Ox}}e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}c_{\mathrm{R}}e^{\frac{(1-\alpha)\,zF\varepsilon}{RT}}\right). \qquad (16.67)$$

Cette équation diffère de l'équation correspondante (16.14), déduite en faisant abstraction de la structure de la double couche électrique, par la présence du facteur $\exp\left\{\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}\right\}$. Si $\zeta=0$ ou que $\alpha z-z_1=0$, l'équation (16.67) deviendra l'équation (16.14). On peut obtenir à partir de (16.67), en substituant la somme $\varepsilon_r+\eta$ à ε:

$$i=\vec{i}-\overleftarrow{i}=zFe^{\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}}\left(\vec{k}c_{\mathrm{Ox}}e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon_r}{RT}}\cdot e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}-\right.$$

$$\left.-\overleftarrow{k}c_{\mathrm{R}}e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon_r}{RT}}e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}\right)$$

ou

$$i=\vec{i}-\overleftarrow{i}=i^0e^{\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}}\left(e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}-e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}\right) \quad (16.68)$$

Dans certains domaines des valeurs de ε et de η, les équations (16.67) et (16.68) fournissent des formules coïncidant par la forme soit avec l'équation de Nernst ($\varepsilon=\varepsilon_r$ ou $\eta=0$), soit avec la loi d'Ohm $\left(\frac{zF\varepsilon}{RT}\ll 1\text{ ou }\frac{zF\eta}{RT}\ll 1\right)$. Nous envisagerons ci-dessous un troisième cas particulier où la réaction (16.1) se déroule d'une façon privilégiée dans un sens quelconque. Si la surface d'électrode est le siège d'une réduction, on a $\vec{i}\gg|\overleftarrow{i}|$ et

$$i=i_c\simeq\vec{i}=i^0e^{\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}}e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}} \quad (16.69)$$

ou, après avoir pris le logarithme,

$$\ln i_c=\ln i^0+\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}-\frac{\alpha zF\eta}{RT}. \quad (16.70)$$

La résolution de (16.70) par rapport à la surtension conduit à l'équation

$$\eta=\frac{RT}{\alpha zF}\ln i^0+\frac{(\alpha z-z_1)\zeta}{\alpha z}-\frac{RT}{\alpha zF}\ln i_c. \quad (16.71)$$

En vertu de (16.18), le courant d'échange est fonction des concentrations des participants à la réaction d'électrode

$$i^0=i^0_{\mathrm{st}}c_{\mathrm{Ox}}^{1-\alpha}c_{\mathrm{R}}^{\alpha}$$

et partant

$$\eta=\frac{RT}{\alpha zF}\ln i^0_{\mathrm{st}}+\frac{RT}{zF}\cdot\frac{1-\alpha}{\alpha}\ln c_{\mathrm{Ox}}+\frac{RT}{zF}\ln c_{\mathrm{R}}+$$

$$+\frac{(\alpha z-z_1)\zeta}{\alpha z}-\frac{RT}{\alpha zF}\ln i_c. \quad (16.72)$$

Pour $\alpha = 0{,}5$ et $z = z_1 = 1$, l'équation (16.72) se voit simplifier :

$$\eta = 2\frac{RT}{F}\ln i^0_{st} + \frac{RT}{F}\ln c_{Ox} + \frac{RT}{F}\ln c_R - \zeta - 2\frac{RT}{F}\ln i_c \qquad (16.73)$$

et correspond à la formule déduite par Froumkine relativement au processus de dégagement d'hydrogène à la cathode. La formule de Froumkine fait ressortir que la surtension dépend, non seulement de la concentration des participants directs à la réaction d'électrode, mais aussi de la nature et de la concentration de tous les corps, en premier lieu des corps tensio-actifs susceptibles de modifier la valeur du potentiel ζ. Dans un cas particulier ($\zeta = 0$) elle devient la formule d'Erdey-Gruz et de Volmer.

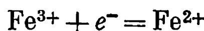
16.4. Extension des équations générales traduisant la surtension électrochimique aux réactions d'électrode les plus courantes

On a déduit l'équation (16.67) et son cas particulier, l'équation (16.14), en s'inspirant de la réaction (16.1)

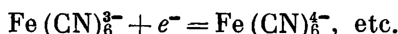


$$\mathrm{Ox} + zF = \mathrm{R}$$

et en supposant que les deux participants à cette réaction portent des charges et sont présents dans l'électrolyte à l'état dissous. De toute évidence, l'équation (16.67) peut être étendue telle quelle, sans avoir à subir de transformations, à toutes les réactions de rechargement ionique, c.-à-d. aux réactions telles que



$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$



$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}, \text{ etc.}$$

C'est ainsi que pour la réduction des ions ferriques en ions ferreux, l'équation (16.67) peut être écrite sous la forme

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = Fe^{\frac{(\alpha-3)F\zeta}{RT}}\left(\vec{k}c_{Fe^{3+}}e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}c_{Fe^{2+}}e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}}\right), \qquad (16.74)$$

étant donné que $c_{Ox} = c_{Fe^{3+}}$, $c_R = c_{Fe^{2+}}$, $z = 1$ et $z_1 = 3$. Pour la décharge des ions métal au contact d'une électrode de mercure, décharge conduisant à l'amalgame correspondant, on a $c_{Ox} = c_{M^{z+}}$ et $c_R = c_{M(Hg)}$, où $c_{M(Hg)}$ est la concentration du métal dans l'amalgame. La surtension électrochimique pour la déposition du sodium sur l'amalgame de sodium

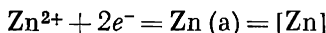


$$Na^+ + e^- \overset{Hg}{\rightleftarrows} Na(Hg) \qquad (16.75)$$

sera donc décrite par l'équation

$$i=\overrightarrow{i}-\overleftarrow{i}=Fe^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}}\left(\overrightarrow{k}c_{\mathrm{Na}^+}e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}}-\overleftarrow{k}c_{\mathrm{Na(Hg)}}e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}}\right). \qquad (16.76)$$

Si la déposition du métal se produit sur une cathode solide, la décharge des ions fournit d'abord les adatomes du métal (ou les adions de celui-ci) qui ne s'incorporent au réseau du métal solide qu'à l'étape suivante. Dans ce cas $c_{\mathrm{Ox}}=c_{\mathrm{M}^{z+}}$ et $c_{\mathrm{R}}=c_{\mathrm{M(a)}}$, où $c_{\mathrm{M(a)}}$ est la concentration des adatomes du métal. Si la concentration superficielle des adatomes est très faible, on pourra considérer comme active la totalité de la surface de la cathode et l'équation (16.67) pourra s'écrire sous sa forme habituelle. C'est ainsi que la surtension électrochimique apparaissant lors de la déposition du zinc à l'électrode de zinc

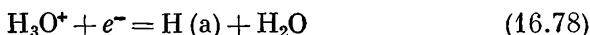


$$\mathrm{Zn}^{2+}+2e^-=\mathrm{Zn\,(a)}=[\mathrm{Zn}]$$

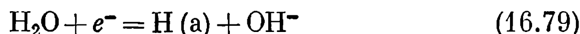
est décrite par l'équation

$$i=\overrightarrow{i}-\overleftarrow{i}=2Fe^{\frac{(2\alpha-2)F\zeta}{RT}}\left(\overrightarrow{k}c_{\mathrm{Zn}^{2+}}e^{-\frac{2\alpha F\varepsilon}{RT}}-\overleftarrow{k}c_{\mathrm{Zn(a)}}e^{\frac{2(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}}\right). \qquad (16.77)$$

Si les produits de la réduction (ou ceux de l'oxydation) sont adsorbés sur l'électrode en exerçant un effet d'écran sur une partie assez importante de la surface Θ de cette électrode, si importante que l'on ne peut plus la négliger, l'équation (16.67) devra être modifiée en conformité avec les particularités cinétiques caractéristiques de la réaction d'électrode considérée. On a intérêt à envisager ce cas en prenant comme exemple le dégagement d'hydrogène à partir des milieux acides et basiques au contact de la cathode:



$$\mathrm{H_3O^+}+e^-=\mathrm{H\,(a)}+\mathrm{H_2O} \qquad (16.78)$$



$$\mathrm{H_2O}+e^-=\mathrm{H\,(a)}+\mathrm{OH^-} \qquad (16.79)$$

L'acte électrochimique fournit de l'hydrogène naissant adsorbé par la cathode. Pour une densité de courant donnée, la portion de la surface d'électrode occupée par les atomes d'hydrogène constitue une certaine grandeur Θ'_{H}. Si la polarisation de l'électrode est due uniquement au caractère ralenti du stade électrochimique, tous les autres stades, y compris l'élimination de l'hydrogène adsorbé, s'effectueront à des vitesses incomparablement supérieures à celle du transfert de charge et, par conséquent, le recouvrement correspondant au courant considéré devra être égal (ou presque) au recouvrement Θ_{H} en l'absence d'un courant résultant, autrement dit pour le potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène $\Theta'_{\mathrm{H}}=\Theta_{\mathrm{H}}$.

Le degré de recouvrement de la surface d'électrode par l'hydrogène naissant adsorbé dans les conditions de dégagement d'hydrogène à la cathode est en premier lieu déterminé par la nature du métal.

Il est minime ($\Theta \approx 0$) pour les métaux tels que Hg, Pb, Cd et autres métaux « tendres ». Il s'avère considérable ($\Theta \gg 0$) pour la triade du fer, pour les métaux de la mine du platine et pour un certain nombre d'autres métaux « durs ». De ce fait, le dégagement d'hydrogène selon les réactions (16.78) et (16.79) peut se produire de plusieurs manières et, en conséquence, être décrit par diverses équations cinétiques.

Si la décharge des ions hydrogène ne s'effectue que sur la portion de surface ($1 - \Theta$) libre d'atomes d'hydrogène adsorbés, la vitesse du dégagement d'hydrogène à partir des solutions acides ($z = 1$, $z_1 = 1$) sera traduite, pour les métaux tendres ($\Theta_H \approx 0$), par l'équation

$$i = Fe^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}} \left[\vec{k} c_{H_3O^+} e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{H_2O} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \right] \quad (16.80)$$

et à partir des solutions basiques ($z = 1$, $z_1 = 0$), par l'équation

$$i = Fe^{\frac{\alpha F\zeta}{RT}} \left(\vec{k} c_{H_2O} e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{OH^-} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \right). \quad (16.81)$$

Pour les métaux durs ($\Theta_H \gg 0$), on a respectivement :

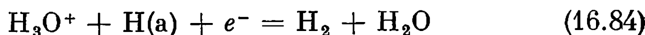
$$i = Fe^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}} \left[\vec{k} c_{H_3O^+} (1 - \Theta_H) e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{H_2O} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \right] \quad (16.82)$$

et

$$i = Fe^{\frac{\alpha F\zeta}{RT}} \left[\vec{k} c_{H_2O} (1 - \Theta_H) e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{OH^-} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \right]. \quad (16.83)$$

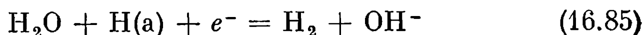
Le mécanisme du dégagement d'hydrogène décrit est souvent appelé *mécanisme de Volmer-Froumkine.*

Lorsque la décharge se produit sur une surface occupée, c.-à-d. suivant les réa tions



$$H_3O^+ + H(a) + e^- = H_2 + H_2O \quad (16.84)$$

pour les milieux acides, et



$$H_2O + H(a) + e^- = H_2 + OH^- \quad (16.85)$$

pour les milieux basiques, on aura, s'il s'agit des métaux tendres ($\Theta_H \approx 0$),

$$i = Fe^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}} \left(\vec{k} c_{H_3O^+} \Theta_H e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{H_2} c_{H_2O} e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \right). \quad (16.86)$$

dans les milieux acides, et

$$i = Fe^{\frac{\alpha F\zeta}{RT}}\left(\vec{k}c_{H_2O}\Theta_H e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}c_{H_2}c_{OH^-}(1-\Theta_H)\,e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}}\right) \quad (16.87)$$

dans les milieux basiques.

En cas de métaux durs ($\Theta_H \gg 0$), on a

$$i = Fe^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}}\left[\vec{k}c_{H_3O^+}\Theta_H e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}c_{H_2}c_{H_2O}(1-\Theta_H)\,e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}}\right] \quad (16.88)$$

pour les milieux acides, et

$$i = Fe^{\frac{\alpha F\zeta}{RT}}\left[\vec{k}c_{H_2O}\Theta_H e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}c_{H_2}c_{OH^-}(1-\Theta_H)\,e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}}\right] \quad (16.89)$$

pour les milieux basiques.

Ce mécanisme, c.-à-d. la décharge au contact des atomes d'hydrogène adsorbés est souvent appelé *mécanisme de Heyrovský-Horiuti*.

16.5. Superposition de la polarisation de concentration à la surtension électrochimique

Nous avons supposé jusqu'à présent que l'écart du potentiel d'une électrode traversée par un courant par rapport au potentiel d'équilibre était entièrement dû à un seul phénomène et que la polarisation d'électrode est une sorte de surtension bien déterminée. Dans les conditions réelles il serait plus juste de parler de la prédominance d'un certain type de surtension. Les autres types de surtension se trouvent superposés dans telle ou telle mesure à la surtension principale. C'est la polarisation de concentration qui se superpose le plus souvent à la surtension électrochimique ou à la surtension de phase. Dans ce cas, le décalage du potentiel d'une électrode traversée par un courant par rapport au potentiel d'équilibre se présentera sous la forme d'une somme de deux ou de plusieurs types de surtension, la valeur de la polarisation d'activation étant elle-même modifiée dans les conditions des limitations imposées par la concentration (en comparaison des mêmes conditions, notamment pour une même densité de courant, mais en l'absence de la polarisation de concentration).

Dans l'équation générale de la surtension électrochimique (16.67) il faut en l'occurrence substituer aux valeurs d'équilibre de c_{Ox} et de c_R les grandeurs c'_{Ox} et c'_R modifiées du fait du ralentissement du transport et correspondant à une densité de courant donnée, soit

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = zFe^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}}\left(\vec{k}c'_{Ox}e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}c'_R e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}}\right), \quad (16.90)$$

de sorte qu'après avoir multiplié et divisé le premier et le second terme mis entre parenthèses par c_{Ox} et c_{R} respectivement, on obtient

$$i=\vec{i}-\overleftarrow{i}=zFe^{\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}}\left(\vec{k}c_{\mathrm{Ox}}\frac{c'_{\mathrm{Ox}}}{c_{\mathrm{Ox}}}e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}}-\overleftarrow{k}c_{\mathrm{R}}\frac{c'_{\mathrm{R}}}{c_{\mathrm{R}}}e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}}\right). \tag{16.91}$$

Pour $\varepsilon=\varepsilon_r$, on a $\vec{i}=\overleftarrow{i}=i^{0\prime}$, et, partant,

$$i=\vec{i}-\overleftarrow{i}=i^{0\prime}\left(\frac{c'_{\mathrm{Ox}}}{c_{\mathrm{Ox}}}e^{-\frac{\alpha zF(\eta_{\text{él}}+\eta_{\mathrm{d}})}{RT}}-\frac{c'_{\mathrm{R}}}{c_{\mathrm{R}}}e^{\frac{(1-\alpha)zF(\eta_{\text{él}}+\eta_{\mathrm{d}})}{RT}}\right), \tag{16.92}$$

où la polarisation d'électrode est une somme de la surtension électrochimique $\eta_{\text{él}}$ et de la surtension de diffusion (ou de transport) η_{d}, alors que $i^{0\prime}-i^0e^{\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}}$. En désignant $\eta_{\text{él}}+\eta_{\mathrm{d}}=\eta$ et en se rappelant que, selon l'équation (14.29),

$$\frac{c'_{\mathrm{Ox}}}{c_{\mathrm{Ox}}}=1-\frac{i}{{}_ci_l}\quad\text{et}\quad\frac{c'_{\mathrm{R}}}{c_{\mathrm{R}}}=1-\frac{i}{{}_ai_l},$$

on pourra écrire, au lieu de (16.92),

$$i=\vec{i}-\overleftarrow{i}=i^{0\prime}\left[\left(1-\frac{i}{{}_ci_l}\right)e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}-\left(1-\frac{i}{{}_ai_l}\right)e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}\right]. \tag{16.93}$$

La résolution de (16.93) par rapport à i aboutit à l'équation

$$i=i^{0\prime}\frac{e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}-e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}}{1+\frac{i^{0\prime}}{{}_ci_l}e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}-\frac{i^{0\prime}}{{}_ai_l}e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}}. \tag{16.94}$$

Plusieurs cas particuliers importants découlent de l'équation (16.94). Si, par exemple, $i^{0\prime}\ll{}_ci_l$ et que $i^{0\prime}\ll{}_ai_l$, on aura

$$i=i^{0\prime}e^{\frac{(\alpha z-z_1)F\zeta}{RT}}\left(e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}-e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}\right),$$

ce qui correspond à une surtension purement électrochimique et à $\eta=\eta_{\text{él}}$. Si $i^{0\prime}\gg{}_ci_l$ et que $i^{0\prime}\gg{}_ai_l$, mais ${}_ci_l\ll{}_ai_l$, l'équation (16.94) se voit simplifier

$$i=\left({}_ci_l-{}_ci_le^{\frac{zF\eta}{RT}}\right)={}_ci_l\left(1-e^{\frac{zF\eta}{RT}}\right), \tag{16.95}$$

ce qui correspond exactement à la surtension de diffusion et à $\eta=\eta_{\mathrm{d}}$.

Comme exemple de superposition d'une surtension réactionnelle à une surtension électrochimique, on peut citer la décharge des ions

hydroxonium selon le schéma (16.78). Lors de la déduction de l'équation (16.80) définissant la vitesse de ce processus on a supposé que le stade d'élimination des atomes d'hydrogène adsorbés se déroule sans encombre. Or, s'il se déroule à une vitesse finie, la portion de surface occupée par les atomes adsorbés, pour toute densité de courant, s'écartera de la valeur d'équilibre, soit $\Theta'_H \neq \Theta_H$. Il faudra alors écrire, au lieu de (16.80),

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = Fe^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}} \left(\vec{k} c_{H_3O^+} (1 - \Theta'_H) e^{-\frac{\alpha F\varepsilon'}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{H_2O} \Theta'_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon'}{RT}} \right). \tag{16.96}$$

La division et la multiplication du premier et du deuxième terme mis entre parenthèses par $(1 - \Theta_H)$ et par Θ_H respectivement et l'introduction de la notation

$$i^0 = \vec{k} c_{H_3O^+} (1 - \Theta_H) e^{-\frac{\alpha F\varepsilon_r}{RT}} = \overleftarrow{k} c_{H_2O} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon_r}{RT}} \tag{16.97}$$

permet de récrire (16.80) de la façon suivante

$$i = i^0 e^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}} \left(\frac{1-\Theta'_H}{1-\Theta_H} e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} - \frac{\Theta'_H}{\Theta_H} e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} \right), \tag{16.98}$$

où $\eta = \eta_{él} + \eta_r$, c.-à-d. que η est la somme des surtensions électrochimique et réactionnelle.

Il découle des équations (16.96) et (16.98) que la cinétique de la réaction à l'électrode est en l'occurrence fonction du degré de recouvrement de la surface par les atomes d'hydrogène.

16.6. Stades d'un acte électrochimique

On a supposé jusqu'à présent qu'un acte électrochimique se produit d'emblée, autrement dit que tous les z électrons qu'il met en jeu sont transférés simultanément. Cette conception est, effectivement, valable dans tous les cas où la réaction met en jeu un seul électron ($z = 1$). Si $z = 2$, deux variantes peuvent être envisagées: soit un passage simultané des deux électrons, soit un acte électrochimique à deux stades dont chacun comporte le transfert d'un électron. Pour $z > 2$, le nombre de variantes éventuelles va croissant. Si, par exemple, $z = 3$, les trois électrons à la fois sont susceptibles d'effectuer un saut, ce qui paraît toutefois peu probable. Les sauts successifs des électrons un par un sont plus probables, ce qui revient à un processus à trois stades. Le freinage peut varier d'un stade électrochimique à l'autre, de sorte que l'un d'eux, celui qui est le plus lent, limitera la vitesse de la réaction à l'électrode dans son ensemble.

La plus simple de ces réactions électrochimiques consécutives est représentée par un acte à deux stades, lorsque $z = 2$ et que la réaction à l'électrode est constituée de deux transitions indépendantes dont chacune met en jeu un seul électron



$$\mathrm{Ox} + e^- = \mathrm{M} \tag{16.99}$$



$$\mathrm{M} + e^- = \mathrm{R} \tag{16.100}$$

où M est un certain produit intermédiaire. Bien qu'un seul de ces stades soit modérateur, l'ensemble des transformations dans les conditions stationnaires doit cependant s'effectuer à égale vitesse et, de ce fait, le courant résultant sera

$$i = zi'_j,$$

où i'_j est le courant correspondant au stade modérateur. Dans le cas considéré

$$i = 2i'_j.$$

Pour chacun des deux stades on peut écrire l'équation cinétique correspondante :

$$\frac{i}{2} = i_a = i_a^0 \left(e^{-\frac{\alpha_a F\eta}{RT}} - \frac{c'_\mathrm{M}}{c_\mathrm{M}} e^{\frac{(1-\alpha_a) F\eta}{RT}} \right)$$

et

$$\frac{i}{2} = i_b = i_b^0 \left(\frac{c'_\mathrm{M}}{c_\mathrm{M}} e^{-\frac{\alpha_b F\eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha_b) F\eta}{RT}} \right),$$

où l'indice a se rapporte à la réaction (16.99), et l'indice b, à la réaction (16.100) ; c'_M est la concentration du produit intermédiaire pour une surtension η. La résolution combinée de ces deux équations (avec exclusion du rapport $c'_\mathrm{M}/c_\mathrm{M}$) conduit à l'expression suivante :

$$i = 2\,\frac{e^{-\frac{(\alpha_a+\alpha_b) F\eta}{RT}} - e^{\frac{(2-\alpha_a-\alpha_b) F\eta}{RT}}}{\frac{1}{i_b^0} e^{\frac{(1-\alpha_a) F\eta}{RT}} + \frac{1}{i_a^0} e^{-\frac{\alpha_b F\eta}{RT}}}. \tag{16.101}$$

Il découle de (16.101) que pour $\eta \ll 0$ (polarisation cathodique)

$$i = 2i_a^0 e^{-\frac{\alpha_a F\eta}{RT}} \tag{16.102}$$

et pour $\eta \gg 0$ (polarisation anodique)

$$i = 2i_b^0 e^{\frac{(1-\alpha_b)\eta}{RT}}. \tag{16.103}$$

Il faut souligner que pour une même réaction d'électrode globale le nombre d'électrons transférés simultanément, l'ordre de succes-

sion de leurs sauts ainsi que le freinage à chacun des stades peuvent varier par suite de la modification des conditions de l'électrolyse et, en premier lieu, en fonction de la valeur de la surtension (de la densité de courant). Ainsi, Lossev et ses collaborateurs ont montré que la dissolution anodique du cuivre dans le domaine des faibles polarisations s'effectue comme une réaction électrochimique à deux stades donnant lieu à la perte d'un électron à chacun des stades



$$[Cu] = Cu^{+} + e^{-}_{[M]}$$



$$Cu^{+} = Cu^{2+} + e^{-}_{M}$$

le détachement du second électron étant ralenti. Quand on passe à de hautes polarisations anodiques, la dissolution du cuivre s'accomplit cette fois en un stade avec perte simultanée de deux électrons.

16.7. Caractéristiques cinétiques fondamentales du stade électrochimique

16.7.1. COURANT D'ÉCHANGE ET COEFFICIENT DE TRANSFERT

L'analyse des équations cinétiques traduisant le phénomène de surtension électrochimique met en évidence que le courant d'échange I^0 rapporté à l'unité de surface, i^0, et le coefficient de transfert α doivent être considérés comme des caractéristiques capitales de ce phénomène. Pour un même écart du potentiel d'électrode à la valeur d'équilibre, la vitesse de réaction (la densité de courant résultante) sera d'autant plus grande que le courant d'échange est plus important. Ce dernier dépend à son tour de la nature de la réaction électrochimique, de la matière de l'électrode et de la composition de la solution. Le *coefficient de transfert* α traduit le degré de l'influence qu'exerce le champ électrique engendré par l'électrode sur l'énergie d'activation du stade électrochimique; il détermine en outre la symétrie des processus cathodique et anodique. Pour une réaction électrochimique donnée, le coefficient de transfert varie relativement peu quand on passe d'une matière de l'électrode à une autre; la valeur de α est le plus souvent voisine de 0,5.

Lorsqu'il s'agit d'un acte électrochimique à un stade, les valeurs de i^0 et de α peuvent être trouvées graphiquement (fig. 57), il suffit de porter η contre lg i dans le domaine des surtensions ($\alpha zF\eta \gg RT$) où est valable soit l'équation (16.30) (cas d'une polarisation cathodique considérable), soit l'équation (16.35) (cas d'une polarisation anodique considérable). La pente b de la droite η-lg i de la figure 57 équivaut à $2{,}3\,\frac{RT}{\alpha zF}$ et, par conséquent,

$$\alpha = 2{,}3\,\frac{RT}{zFb}. \qquad (16.104)$$

Le courant d'échange i^0 peut être déterminé à partir de la valeur de la surtension $\eta = a$ pour $\lg i = 0$, c.-à-d. pour une densité de courant unitaire

$$i^0 = 10^{\frac{a\alpha zF}{2,3RT}} = 10^{-\frac{a}{b}}. \qquad (16.105)$$

Etant donné que les équations (16.30) et (16.35) sont vides de sens s'il s'agit de faibles densités de courant, on a intérêt à utiliser

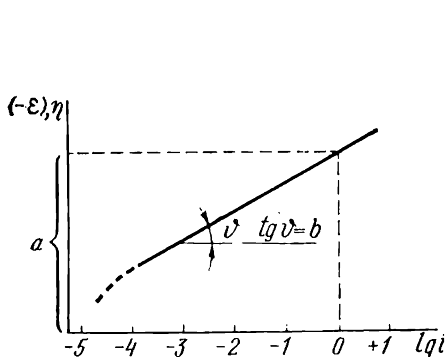


Fig. 57. Détermination des constantes de Tafel a et b à partir d'une relation semi-logarithmique entre la surtension η et la densité de courant i, pour $\eta \ll 0$ ou pour $\eta \gg 0$ et $\zeta = 0$

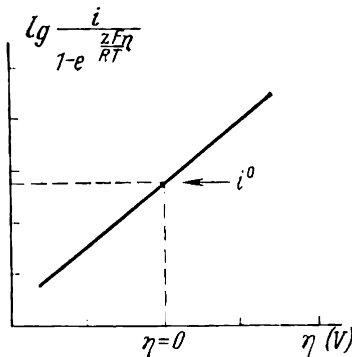


Fig. 58. Détermination du courant d'échange i^0 et du coefficient de transport α à partir de l'équation (16.106)

dans le même but une expression plus générale (16.21) en la récrivant comme suit:

$$\ln \frac{i}{1-e^{\frac{zF\eta}{RT}}} = \ln i^0 - \frac{\alpha zF\eta}{RT}. \qquad (16.106)$$

Si l'on porte les données expérimentales (prises avec le signe moins pour η_c et i_a et le signe plus pour η_a et i_c) sur un graphique aux coordonnées $\ln \frac{i}{1-e^{\frac{zF\eta}{RT}}} = \eta$ (fig. 58), la pente de la droite équivaudra à $\alpha zF/RT$ et il sera possible de déterminer le coefficient de transfert α; l'ordonnée du point où $\eta = 0$ correspondra à $\ln i^0$.

Lorsqu'il s'agit d'un acte électrochimique à deux stades, les coefficients de transfert α_a et α_b ainsi que les courants d'échange i_a^0 et i_b^0 peuvent être trouvés à partir des équations limites (16.102) et (16.103) récrites sous la forme suivante:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln 2i_a^0 - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln i \qquad (16.107)$$

et

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha_b)F}\ln 2i_b^0 + \frac{RT}{(1-\alpha_b)F}\ln i. \qquad (16.108)$$

L'expression graphique des données expérimentales dans les coordonnées η-ln i pour la polarisation cathodique et anodique permet de déterminer α_a et α_b à partir des pentes des droites, et les courants d'échange i_a^0 et i_b^0, d'après les valeurs de la surtension cathodique et de la surtension anodique à $i = 1$ A/cm².

Si l'on connaît la relation entre le courant d'échange et la concentration des participants à la réaction d'électrode, il sera facile de déterminer le coefficient de transfert en recourant à l'équation (16.18)

$$i^0 = i_{st}^0 c_{Ox}^{1-\alpha} c_R^{\alpha}$$

après en avoir pris le logarithme:

$$\ln i^0 = \ln i_{st}^0 + (1-\alpha)\ln c_{Ox} + \alpha \ln c_R.$$

La pente de la droite ln i^0-ln c_{Ox}, à constance de c_R, équivaut à $1-\alpha$:

$$\left(\frac{\partial \ln i^0}{\partial \ln c_{Ox}}\right)_{c_R} = 1-\alpha, \qquad (16.109)$$

alors que la pente de la droite ln i^0-ln c_R, à constance de c_{Ox}, correspond à α:

$$\left(\frac{\partial \ln i^0}{\partial \ln c_R}\right)_{c_{Ox}} = \alpha. \qquad (16.110)$$

La relation entre les courants d'échange et les activités des participants à la réaction d'électrode a été analysée pour la première fois par Essine (1940).

Toutes ces variantes permettant de déterminer les caractéristiques cinétiques principales de l'acte électrochimique ne fourniront des résultats corrects que si l'on peut négliger la valeur du potentiel ζ et la variation de celle-ci en fonction de la surtension, autrement dit si l'on respecte les conditions formulées au début du présent chapitre. Si ces conditions ne sont pas remplies, la surtension électrochimique sera traduite par l'équation (16.67)

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = zFe^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}}\left(\vec{k}c_{Ox}e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}c_R e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}}\right)$$

ou par l'équation (16.68)

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i^0 e^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}}\left(e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}\right).$$

Dans ce cas, l'établissement des relations de Tafel ou des relations du type (16.106) ne fournira qu'une valeur apparente du coefficient

de transfert, car η est fonction du potentiel ζ. Afin de savoir la valeur vraie de α, on peut recourir à l'équation (16.68) en la récrivant comme suit

$$i \frac{e^{\frac{z_1F\zeta}{RT}}}{1-e^{\frac{zF\eta}{RT}}} = i^0 e^{\frac{\alpha zF(\zeta-\eta)}{RT}} \tag{16.111}$$

ou bien, après en avoir pris le logarithme,

$$\ln i \frac{e^{\frac{z_1F\zeta}{RT}}}{1-e^{\frac{zF\eta}{RT}}} = \ln i^0 + \frac{\alpha zF}{RT}(\zeta-\eta). \tag{16.112}$$

Si l'on porte le premier membre de l'équation (16.112) contre $(\zeta-\eta)$ ou $(\zeta-\varepsilon)$, la pente de la droite qui en résulte équivaudra à $\alpha zF/RT$, ce qui permettra de trouver α. L'équation (16.111) se voit simplifier pour la région cathodique:

$$ie^{\frac{z_1F\zeta}{RT}} = i^0 e^{\frac{\alpha zF}{RT}(\zeta-\eta)}, \tag{16.113}$$

et pour la région anodique

$$ie^{\frac{F(z_1\zeta-z\eta)}{RT}} = i^0 e^{\frac{\alpha zF}{RT}(\zeta-\eta)}. \tag{16.114}$$

Ces deux équations offrent également la possibilité d'établir la valeur vraie du coefficient de transfert α. Cette méthode de construction des courbes de polarisation et de détermination des grandeurs α et i^0 a été proposée par Delahay et ses collaborateurs et vérifiée dans plusieurs réactions électrochimiques. La méthode suppose que la valeur de ζ (qui s'identifie à la chute de potentiel dans la partie externe de la couche de Helmholtz, chute rapportée au potentiel existant dans la profondeur de la solution et posé nul) peut être calculée à l'aide de la théorie de la double couche électrique et en partant des données relatives aux conditions d'équilibre. On admet que l'établissement d'un courant ne modifie pas notablement la structure de la double couche. Ceci se justifie, selon Delahay, avec une précision suffisante jusqu'aux densités de courant très élevées.

16.7.2. ORDRE DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES ET NOMBRES STŒCHIOMÉTRIQUES

L'ordre de réaction et le nombre stœchiométrique constituent deux autres caractéristiques importantes des réactions électrochimiques. L'*ordre de la réaction électrochimique n* a en l'occurrence le même sens physique que dans la cinétique des réactions chimiques,

bien que dans le cas considéré n puisse aussi être fonction du potentiel d'électrode comme il est fonction des paramètres classiques que sont la pression et la température. L'ordre de la réaction électrochimique rapporté à une espèce quelconque de particules, n_j, peut être trouvé à partir de la relation entre la densité de courant et la concentration en particules de l'espèce considérée, à condition que la concentration de toutes les autres espèces de particules soit constante, de même que sous réserve de constance de température, de pression et de potentiel d'électrode:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_j}\right)_{c',\, T,\, P,\, \varepsilon} = n_j. \qquad (16.115)$$

L'équation (16.115) découle directement des équations cinétiques générales dont la dérivation par rapport à la concentration des particules d'une espèce donnée fournit respectivement l'ordre de la réaction cathodique ou anodique rapporté à cette espèce de particules. En plus, lorsqu'il s'agit de trouver l'ordre de la réaction cathodique, il est nécessaire de disposer de données cinétiques relatives au domaine des potentiels où l'on peut négliger la vitesse de la réaction inverse, c.-à-d. pour $\eta \ll 0$. De la même manière, pour trouver l'ordre de la réaction anodique, on doit connaître les données relatives au domaine de potentiel où l'on peut négliger la vitesse de la réaction directe, c.-à-d. pour $\eta \gg 0$.

Le recours à l'ordre de la réaction électrochimique en vue de résoudre l'un des principaux problèmes de la cinétique électrochimique, à savoir d'établir la voie par laquelle évolue une réaction donnée, peut être illustré sur l'exemple de la réduction de l'iode en ions iodure. Dans une solution contenant les ions iode I^- et les molécules I_2 il y a formation d'anions complexes I_3^- qui subissent la réduction suivant une équation brute



$$I_3^- + 2e^- = 3I^- \qquad (16.116)$$

Si la réaction se déroulait en conformité avec (16.116), l'équation cinétique se mettrait sous la forme

$$i = 2F\left(\vec{k} c_{I_3^-} e^{-\frac{\alpha 2F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{I^-}^3 e^{\frac{(1-\alpha)2F\varepsilon}{RT}}\right). \qquad (16.117)$$

L'ordre de la réaction cathodique serait:

rapporté en l'occurrence aux particules I_3^-:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_{I_3^-}}\right)_{c_{I^-},\, c_{I_2},\, T,\, P,\, \varepsilon} = n_{I_3^-(c)} = 1,$$

rapporté aux ions iode I^-:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_{I^-}}\right)_{c_{I_3^-},\, c_{I_2},\, T,\, P,\, \varepsilon} = n_{I^-(c)} = 0,$$

rapporté aux molécules I_2:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_{I_2}}\right)_{c_{I_3^-},\, c_{I^-},\, T,\, P,\, \varepsilon} = n_{I_2\,(c)} = 0,$$

En procédant de la sorte pour la réaction anodique, on a

$$n_{I_3^-\,(a)} = 0, \qquad n_{I^-\,(a)} = 3, \qquad n_{I_2\,(a)} = 0.$$

Toutefois, les expériences montrent que l'ordre de la réaction cathodique est

$$n_{I_3^-\,(c)} = \frac{1}{2}, \qquad n_{I^-\,(c)} = -\frac{1}{2}, \qquad n_{I_2\,(c)} = 0,$$

et celui de la réaction anodique est

$$n_{I_3^-\,(a)} = 0, \qquad n_{I^-\,(a)} = 1, \qquad n_{I_2\,(a)} = 0.$$

Le schéma représentant le déroulement de la réduction de l'iode en iodure, schéma qui satisfait aux ordres de la réaction expérimentaux, peut s'écrire sous la forme des stades suivants:

1. $I_3^- = I_2 + I^-$
2. $I_2 = I + I$
3. $2\,(I + e^- = I^-)$

le stade lent étant représenté par le stade 3. L'équation cinétique correspondant à ce schéma s'écrira

$$i = 2F\left(\vec{k}_3 c_I e^{-\frac{\alpha F \varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}_3 c_{I^-} e^{\frac{(1-\alpha) F \varepsilon}{RT}}\right).$$

Or, selon l'équation du stade 2

$$K_2 = \frac{c_I^2}{c_{I_2}} \quad \text{et} \quad c_I = (K_2 c_{I_2})^{1/2}$$

et selon l'équation du stade 1

$$K_1 = \frac{c_{I_2} c_{I^-}}{c_{I_3^-}} \quad \text{et} \quad c_{I_2} = K_1 \frac{c_{I_3^-}}{c_{I^-}},$$

et par conséquent,

$$c_I = (K_1 K_2)^{1/2} c_{I_3^-}^{1/2} c_{I^-}^{-1/2},$$

d'où l'on tire

$$i = 2F\left[\vec{k}_3 (K_1 K_2)^{1/2} c_{I_3^-}^{1/2} c_{I^-}^{-1/2} e^{-\frac{\alpha F \varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k}_2 c_{I^-} e^{\frac{(1-\alpha) F \varepsilon}{RT}}\right], \qquad (16.118)$$

ce qui s'accorde avec les données expérimentales. Cette coïncidence ne saurait toutefois être considérée comme une preuve univoque de la validité du mécanisme de réduction proposé. Elle peut également

être obtenue pour un autre mécanisme si l'on suppose qu'il y a une adsorption appréciable des participants à la réaction d'électrode. De toute façon, l'établissement du mécanisme d'une réaction d'électrode à partir de son ordre ne peut fournir des résultats fiables que dans le cas des processus les plus simples.

Selon Horiuti à qui l'on doit cette notion (1948), le nombre stœchiométrique ν_s montre combien de fois doit se produire l'acte élémentaire déterminant la vitesse de la réaction d'électrode globale pour que celle-ci fournisse son produit final. Ainsi donc, si la charge totale transférée au cours de la réaction d'électrode est égale à z, durant un acte élémentaire correspondant à un stade lent donné il y aura transfert d'une charge égale à z/ν_s. L'équation du type (16.24):

$$i = -i^0 \frac{zF\eta}{RT}$$

est valable, en cas de faibles écarts à l'équilibre, pour tout stade dont l'évolution directe et inverse est liée à un facteur exponentiel comportant l'énergie d'activation. Dans le cas où le nombre stœchiométrique est égal à ν_s, l'équation (16.24) peut être mise sous la forme suivante:

$$i = -i^0 \frac{z}{\nu_s} \cdot \frac{F\eta}{RT}, \qquad (16.119)$$

ou, après qu'on l'a résolue par rapport à ν_s,

$$\nu_s = -i^0 \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\eta}{i} = -i^0 \frac{zF}{RT} \left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{\eta\to 0}. \qquad (16.120)$$

Pour pouvoir déterminer le nombre stœchiométrique d'après l'équation (16.120), il est nécessaire d'opérer les mesures de la surtension aux environs du potentiel d'équilibre de la réaction considérée. Le nombre stœchiométrique, ainsi qu'il a été montré par Parsons (1955), peut être aussi trouvé à l'aide de l'équation

$$\frac{z}{\nu_s} = b^0 \left(\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_c}\right), \qquad (16.121)$$

où $b^0 = 2,3\,\frac{TR}{F}$

b_a et b_c = les pentes des droites de Tafel représentant les sens anodique et cathodique de la réaction.

16.8. La participation éventuelle d'électrons solvatés à un acte électrochimique

On a déduit les équations traduisant la surtension électrochimique en admettant que l'acte électrochimique élémentaire mette en jeu les électrons du métal $e^-_{[M]}$. Il serait donc plus juste de récrire

la réaction modèle



$$\mathrm{Ox} + ze^- = \mathrm{R}$$

sous la forme suivante :



$$\mathrm{Ox} + ze^-_{[\mathrm{M}]} = \mathrm{R} \qquad (16.122)$$

Un autre mécanisme est en principe possible. Son premier acte est l'apparition d'un électron solvaté



$$e^-_{[\mathrm{M}]} + \mathrm{L} = e^-_s \qquad (16.123)$$

alors que la réduction est un phénomène secondaire qui met en jeu les électrons solvatés :



$$\mathrm{Ox} + ze^-_s = \mathrm{R} + \mathrm{L} \qquad (16.124)$$

Antropov fut le premier à indiquer (1966) la possibilité de la participation des électrons solvatés aux réactions électrochimiques. A peu près à la même époque cette possibilité a été évoquée par plusieurs chercheurs étrangers (Walker, Hills et Kinnibrugh, parmi d'autres).

L'existence d'électrons solvatés ne soulève pas de doutes à l'heure actuelle. Ils sont assez stables dans l'ammoniac liquide et le sont beaucoup moins dans les amines, les alcools et les milieux aqueux. Toutefois, le rôle qu'ils jouent dans la cinétique des phénomènes aux électrodes ainsi que dans la corrosion demeure obscur et suscite bien des discussions. Quelques questions liées au comportement des électrons solvatés au cours des processus électrochimiques seront envisagées lors de l'étude de la cinétique électrochimique des réactions d'électrode concrètes.

CHAPITRE XVII

PHÉNOMÈNES DE POLARISATION DANS LES CONDITIONS D'ÉVOLUTION SIMULTANÉE D'AU MOINS DEUX RÉACTIONS À L'ÉLECTRODE

17.1. Exemples de réactions d'électrode conjuguées

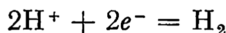
On n'a envisagé jusqu'à présent que la variation du potentiel d'une électrode traversée par un courant au cas où une seule réaction se produit à l'électrode. Or, un phénomène à l'électrode peut, en principe, comporter deux réactions superposées ou même se présenter comme un ensemble de plusieurs réactions. De telles réactions se produisant à une même électrode et ayant en commun un même potentiel d'électrode s'appellent *réactions électrochimiques conjuguées.*

La conjugaison de réactions à une même électrode s'observe assez souvent. C'est ainsi qu'au cours de synthèses électrochimiques il y a superposition, à la réaction cathodique principale, d'une réaction de dégagement d'hydrogène, et à la réaction anodique principale, d'une réaction de dégagement d'oxygène. S'il s'agit par exemple de la réduction du formaldéhyde



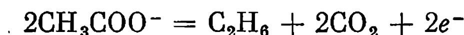
$$CH_2O + 2H^+ + 2e^- = CH_3OH$$

une partie de courant se voit dépenser pour la décharge des ions hydrogène



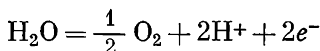
$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

alors qu'au cours de l'oxydation des ions acétate (réaction de Kolbe)



$$2CH_3COO^- = C_2H_6 + 2CO_2 + 2e^-$$

on observe un dégagement simultané d'oxygène

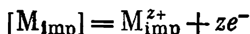


$$H_2O = \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Le dégagement d'hydrogène peut éventuellement entrer en compétition avec la déposition des métaux à la cathode, alors que le dégagement d'oxygène en fait autant lors de leur dissolution à l'anode. Lors de l'affinage des métaux, au phénomène de dissolution du métal de base, le cuivre par exemple, se superposent les réactions d'ionisation des métaux étrangers (impuretés) M_{imp}

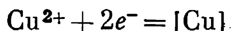


$$[Cu] = Cu^{2+} + 2e^-$$

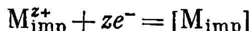


$$[M_{imp}] = M_{imp}^{z+} + ze^-$$

ces derniers étant susceptibles de se déposer ultérieurement à la cathode conjointement avec le métal de base, en polluant le dépôt de celuici



$$Cu^{2+} + 2e^- = [Cu]$$

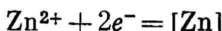


$$M_{imp}^{z+} + ze^- = [M_{imp}]$$

Les phénomènes de coprécipitation de métaux sont également observés lors de la fabrication d'alliages par voie électrochimique, comme c'est le cas de l'alliage cadmium-zinc

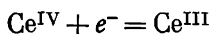


$$Cd^{2+} + 2e^- = [Cd]$$



$$Zn^{2+} + 2e^- = [Zn]$$

Une même électrode peut être le siège de deux réactions et même davantage, qui peuvent aussi se dérouler en sens opposés. C'est ainsi qu'en présence d'ions cérium et fer le potentiel d'électrode prend la valeur correspondant au déroulement parallèle de la réaction de réduction des ions cerriques



$$Ce^{IV} + e^- = Ce^{III}$$

et de celle d'oxydation des ions ferreux

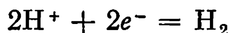


$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

L'imposition d'un courant extérieur (cathodique ou anodique) à une telle électrode rédox n'est pas en mesure d'inverser, jusqu'à une certaine valeur du potentiel, le déroulement de ces réactions. La dissolution du métal peut s'effectuer en même temps que le dégagement d'hydrogène



$$[Zn] = Zn^{2+} + 2e^-$$

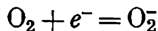


$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

ou l'ionisation de l'oxygène



$$[Cu] = Cu^+ + e^-$$



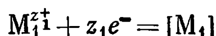
$$O_2 + e^- = O_2^-$$

17.2. Principes fondamentaux de la théorie des réactions conjuguées

Tout phénomène à l'électrode comportant deux ou plusieurs réactions simultanées est naturellement plus complexe que chacune des réactions qui le constituent. Pour cette raison, la cinétique des processus de ce genre, dont la connaissance est indispensable pour pouvoir orienter et mener à bien ces processus, a été moins bien étudiée que la cinétique des réactions d'électrode individuelles. Néanmoins, certains aspects de la théorie des réactions d'électrode conju-

guées sont dès à présent tirés au clair, principalement grâce aux recherches de Wagner et Traud, Froumkine et Kolotyrkine, Akimov et Tomachov, Essine, Rotinian et Heïfetz, pour ne citer que ces quelques noms.

Le point de départ de la cinétique des réactions d'électrode complexes est un principe que l'on peut appeler *principe d'indépendance de déroulement des réactions conjuguées*, PIDRC en abrégé. En vertu de ce principe, chacune des réactions d'électrode conjuguées évolue indépendamment de l'autre ou des autres, c.-à-d. que tout se passe comme si elle était l'unique processus qui ait lieu à l'électrode considérée. Les réactions conjuguées n'ont de commun qu'un même potentiel d'électrode et la vitesse de chacune d'elles est déterminée par l'importance de ce potentiel. Un autre principe, plus particulier, découle de celui qui postule l'indépendance de déroulement des réactions conjuguées. C'est le *principe de superposition des courbes de polarisation*, PSCP en abrégé. Selon le PSCP, la courbe de polarisation pour une électrode qui est le siège de deux ou plusieurs réactions parallèles peut être obtenue par addition algébrique en courant des courbes de polarisation représentatives de toutes les réactions individuelles. De la même manière, les courbes de polarisation individuelles pourront être construites sur la base de la courbe de polarisation résultante si l'on connaît la fraction de courant intervenant dans chaque réaction, autrement dit le rendement en courant de cette dernière. Les deux principes doivent être considérés comme une première approximation du tableau réel d'un phénomène à l'électrode, laquelle pourra être précisée si l'on prend en compte les principaux facteurs responsables des complications. Celles-ci apparaissent en premier lieu dans les cas où les produits des réactions individuelles réagissent entre eux. Si, par exemple, l'électrodéposition de deux métaux M_1 et M_2 donne, au lieu d'une eutectique $[M_1] + [M_2]$, leur solution solide $[M_1M_2]_{LS}$ ou un composé intermétallique $[M_{1(x)}M_{2(y)}]$, la réaction à l'électrode ne se termine pas avec la déposition d'un mélange de métaux individuels correspondants



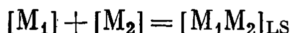
$$M_1^{z_1+} + z_1e^- = [M_1]$$

et



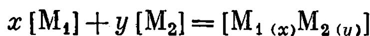
$$M_2^{z_2+} + z_2e^- = [M_2]$$

mais se poursuit jusqu'à la formation soit de leur solution solide



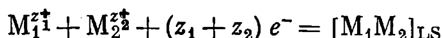
$$[M_1] + [M_2] = [M_1M_2]_{LS}$$

soit d'un composé intermétallique



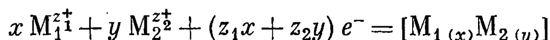
$$x\,[M_1] + y\,[M_2] = [M_{1\,(x)}M_{2\,(y)}]$$

La formation d'un mélange mécanique de deux métaux $[M_1]$ et $[M_2]$ est alors remplacée soit par une réaction



$$M_1^{z_1+} + M_2^{z_2+} + (z_1 + z_2)\,e^- = [M_1M_2]_{LS}$$

soit par une réaction



$$x\,M_1^{z_1+} + y\,M_2^{z_2+} + (z_1 x + z_2 y)\,e^- = [M_{1\,(x)}M_{2\,(y)}]$$

qui ont des paramètres cinétiques différents.

Il faut également prendre en considération l'éventualité d'une réduction du potentiel thermodynamique isobare du fait de la formation d'une solution solide ou de composés intermétalliques, ce qui devra avoir pour effet une dépolarisation. D'autres cas peuvent se présenter où l'on doit aussi s'attendre à des écarts semblables au PIDRC. C'est notamment le cas des réactions d'électroréduction ou d'électro-oxydation, lorsque la modification de la cinétique des réactions individuelles peut, non seulement être conditionnée par l'interaction chimique de leurs produits, mais aussi avoir pour cause d'autres phénomènes. Si, par exemple, le composé à réduire ou le produit de la réduction de ce composé sont de nature à être adsorbés par l'électrode, la valeur de la surtension de l'hydrogène pourra se trouver nettement différente de celle de la solution pure (qui ne contient point de corps organique) pour une même densité de courant (ou bien la valeur constante du potentiel d'électrode correspondra à des valeurs diverses de la densité de courant). Néanmoins, les deux principes — le PIDRC et le PSCP — se montrent utiles dans ce cas aussi, car ils permettent d'obtenir des renseignements supplémentaires sur le déroulement des réactions conjuguées.

17.3. Équation de la courbe de polarisation résultante

On a intérêt à illustrer la mise en œuvre des principes de l'étude des réactions conjuguées en prenant comme exemple la superposition de deux phénomènes à l'électrode. Les conclusions que l'on en tire peuvent être facilement étendues aux cas d'évolution simultanée de réactions en nombre quelconque.

Posons que les courbes de polarisation *1* et *2* de la figure 59 correspondent aux réactions



$$A + z_A e^- = L \qquad (17.1)$$

et



$$B + z_B e^- = M \qquad (17.2)$$

pour le cas où seuls A et L ou seuls B et M sont présents dans le système. La grandeur ${}_1\varepsilon_r$ sera alors le potentiel d'équilibre de la réaction (17.1), et ${}_2\varepsilon_r$, le potentiel d'équilibre de la réaction (17.2), le premier d'entre eux étant d'ailleurs plus positif que le second. Selon le PSCP, pour tout potentiel ε, le courant résultant $(i_r)_\varepsilon$, c.-à-d. le courant observé au cours du déroulement combiné des réactions (17.1) et (17.2) est défini comme

$$(i_r)_\varepsilon = (\overrightarrow{i}_1 - \overleftarrow{i}_1)_\varepsilon + (\overrightarrow{i}_2 - \overleftarrow{i}_2)_\varepsilon, \qquad (17.3)$$

où $\vec{i}_1$ et $\vec{i}_2$ sont les vitesses des réactions (17.1) et (17.2) en sens direct (cathodique), et $\overleftarrow{i}_1$ et $\overleftarrow{i}_2$, en sens inverse (anodique). Si le potentiel $\varepsilon = {}_1\varepsilon_r$, on a $\vec{i}_1 = \overleftarrow{i}_1 = i_1^0$ et $(\vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1)_{1\varepsilon_r} = 0$, soit

$$(i_r)_{1\varepsilon_r} = (\vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2)_{1\varepsilon_r}. \tag{17.4}$$

Etant donné que ${}_1\varepsilon_r$ est plus positif que ${}_2\varepsilon_r$, la réaction (17.2) ne doit évoluer à une vitesse finie que dans le sens inverse (anodique) et partant

$$(i_r)_{1\varepsilon_r} = -(\overleftarrow{i}_2)_{1\varepsilon_r} \tag{17.5}$$

Les coordonnées ${}_1\varepsilon_r$ et $-(\vec{i}_2)_{1\varepsilon r}$ correspondent, sur la courbe de polarisation résultante *3* (fig. 59), à un point A situé sur la branche anodique de la courbe de polarisation pour la réaction (17.2). Si le potentiel $\varepsilon = {}_2\varepsilon_r$, les assertions analogues aboutissent, compte tenu de ce que ${}_2\varepsilon_r$ est plus négatif que ${}_1\varepsilon_r$, à la valeur du courant résultant pour le potentiel ${}_2\varepsilon_r$

$$(i_r)_{2\varepsilon_r} = (\vec{i}_1)_{2\varepsilon_r} \tag{17.6}$$

et donnent les coordonnées d'un point B sur la courbe résultante, point qui est situé cette fois sur la branche cathodique de la courbe de polarisation pour la réaction (17.1). Dans le domaine des potentiels plus négatifs que ${}_2\varepsilon_r$, les deux réactions ne s'effectuent à une vitesse finie qu'en sens direct et le courant résultant se présente en l'occurrence comme la somme des courants cathodiques des réactions individuelles

$$i_r = {}_c i_1 + {}_c i_2, \tag{17.7}$$

d'où la possibilité de trouver les points sur la branche cathodique

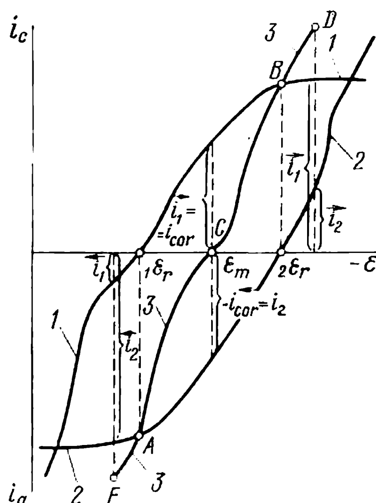


Fig. 59. Courbes de polarisation illustrant le principe d'indépendance du déroulement des réactions à l'électrode :

1 — courbe de polarisation individuelle, correspondant à la réaction

$$A + z_A e^- = L \tag{I}$$

2 — courbe de polarisation individuelle, correspondant à la réaction

$$B + z_B e^- = M \tag{II}$$

3 — courbe de polarisation résultante, correspondant au déroulement simultané de la réaction I et de la réaction II

de la courbe de polarisation résultante, le point D par exemple. Dans le domaine des potentiels plus positifs que ${}_1\varepsilon_r$, les deux réactions ne se déroulent à une vitesse finie qu'en sens inverse et le courant résultant est égal à la somme des courants anodiques des réac-

tions individuelles

$$i_r = -({}_a i_1 + {}_a i_2), \tag{17.8}$$

ce qui permet de trouver les points sur la branche anodique de la courbe de polarisation résultante, le point F par exemple. Pour toute valeur du potentiel comprise entre les grandeurs ${}_1\varepsilon_r$ et ${}_2\varepsilon_r$, la réaction (17.1) évolue en sens direct et la réaction (17.2) en sens inverse, l'importance du courant résultant étant déterminée par la différence des courants particuliers:

$$i_r = {}_c i_1 - {}_a i_2. \tag{17.9}$$

Pour une certaine valeur du potentiel $\varepsilon = \varepsilon_m$ (qui correspond au point C sur la courbe *3*) le courant résultant est nul: $i_r = 0$, les courants particuliers ${}_c i_1$ et ${}_a i_2$ sont égaux et correspondent à un certain courant i_m:

$$({}_c i_1 = {}_a i_2 = i_m)_{\varepsilon_m}. \tag{17.10}$$

Le potentiel ε auquel les courants ${}_c i_1$ et ${}_a i_2$ se compensent l'un l'autre est appelé *potentiel mixte* ε_m (puisqu'il est situé entre les valeurs des potentiels d'équilibre ${}_1\varepsilon_r$ et ${}_2\varepsilon_r$), soit *potentiel stationnaire* ε_s (du fait que sa valeur varie peu dans le temps), soit, quand il s'agit de la corrosion des métaux, *potentiel de corrosion* ε_{cor}. Tout comme dans le cas du potentiel d'équilibre ε_r, on observe au potentiel ε_m une compensation mutuelle des courants cathodique et anodique. La différence entre ces potentiels consiste en ce qu'aux potentiels d'équilibre il y a compensation des courants correspondant à l'évolution d'une même réaction en sens opposés; l'importance du courant caractérise dans ce cas l'équilibre d'une réaction d'électrode donnée au point de vue dynamique; le courant en question n'est autre qu'un courant d'échange

$$(\overrightarrow{i_1} = \overleftarrow{i_1} = i_1^0)_{{}_1\varepsilon_r} \tag{17.11}$$

et

$$(\overrightarrow{i_2} = \overleftarrow{i_2} = i_2^0)_{{}_2\varepsilon_r}. \tag{17.12}$$

A un potentiel mixte ε_m il y a compensation des courants de deux réactions différentes évoluant aussi en sens opposés:

$$({}_c i_1 = |{}_a i_2| = i_m)_{\varepsilon = \varepsilon_m} \tag{17.13}$$

La grandeur i_m s'appelle *courant mixte*. Dans le cas des phénomènes de corrosion on préfère le terme de *courant de corrosion* i_{cor}. Le point aux coordonnées ε_m et $i_r = 0$ est un *point singulier de la courbe de polarisation résultante*.

L'équation de la courbe de polarisation pour le domaine des potentiels compris entre ${}_1\varepsilon_r$ et ${}_2\varepsilon_r$ peut être déduite à partir des équa-

tions cinétiques des réactions individuelles à condition que le rôle du potentiel ζ soit peu important. Si l'on suppose que le stade lent des réactions (17.1) et (17.2) soit un acte électrochimique, on a

$$i_1 = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = z_1 F \left(\vec{k}_1 \prod c_{\mathrm{Ox}_1} e^{-\frac{\alpha_1 z_1 F \varepsilon_i}{RT}} - \overleftarrow{k}_1 \prod c_{\mathrm{R}_1} e^{\frac{(1-\alpha_1) z_1 F \varepsilon_i}{RT}} \right) \tag{17.14}$$

et

$$i_2 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2 = z_2 F \left(\vec{k}_2 \prod c_{\mathrm{Ox}_2} e^{-\frac{\alpha_2 z_2 F \varepsilon_i}{RT}} - \overleftarrow{k}_2 \prod c_{\mathrm{R}_2} e^{\frac{(1-\alpha_2) z_2 F \varepsilon_i}{RT}} \right), \tag{17.15}$$

où $\vec{k}_1$, $\overleftarrow{k}_1$, $\vec{k}_2$, $\overleftarrow{k}_2$ sont les constantes de vitesse des réactions (17.1) et (17.2) en sens direct ($\rightarrow$) et inverse ($\leftarrow$) ; le symbole du produit Π désigne les concentrations des entités initiales (Ox) et finales (R) de ces réactions. Etant donné que ε_i (pour le domaine des potentiels choisi) est toujours plus négatif que ${}_1\varepsilon_r$ et plus positif que ${}_2\varepsilon_r$, on peut négliger dans l'équation (17.14) le second terme et dans l'équation (17.15), le premier, soit

$$i_1 = {}_c i_1 = z_1 F \vec{k} \prod c_{\mathrm{Ox}_1} e^{-\frac{\alpha_1 z_1 F \varepsilon_i}{RT}}, \tag{17.16}$$

$$i_2 = {}_a i_2 = z_2 F \overleftarrow{k} \prod c_{\mathrm{R}_2} e^{\frac{(1-\alpha_2) z_2 F \varepsilon_i}{RT}}. \tag{17.17}$$

Le courant résultant sera dans ces conditions égal à la différence des courants i_1 et i_2:

$$i_r = {}_c i_1 - {}_a i_2 = z_1 F \vec{k}_1 \prod c_{\mathrm{Ox}_1} e^{-\frac{\alpha_1 z_1 F \varepsilon_i}{RT}} - z_2 F \overleftarrow{k}_2 \prod c_{\mathrm{R}_2} e^{\frac{(1-\alpha_2) z_2 F \varepsilon_i}{RT}}. \tag{17.18}$$

La grandeur ε_i peut être présentée sous la forme de la somme du potentiel mixte ε_m et de l'écart à ce potentiel $\Delta\varepsilon_m$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_m + \Delta\varepsilon_m, \tag{17.19}$$

ce qui permet de récrire l'équation (17.18) comme suit:

$$i_r = {}_c i_1 - {}_a i_2 = z_1 F \vec{k}_1 \prod c_{\mathrm{Ox}_1} e^{-\frac{\alpha_1 z_1 F (\varepsilon_m + \Delta\varepsilon_m)}{RT}} - z_2 F \overleftarrow{k}_2 \prod c_{\mathrm{R}_2} e^{\frac{(1-\alpha_2) z_2 F (\varepsilon_m + \Delta\varepsilon_m)}{RT}}. \tag{17.20}$$

Si $\varepsilon_i = \varepsilon_m$, autrement dit si $\Delta\varepsilon_m = 0$, on aura $i_r = 0$, $i_1 = i_2 = i_m$ et partant

$$i_m = z_1 F\vec{k} \prod c_{\mathrm{Ox}_1} e^{-\frac{\alpha_1 z_1 F \varepsilon_m}{RT}} = z_2 F\overleftarrow{k}_2 \prod c_{\mathrm{R}_2} e^{\frac{(1-\alpha_2) z_2 F \varepsilon_m}{RT}} . \quad (17.21)$$

Compte tenu de (17.21), on peut écrire au lieu de (17.20)

$$i_r = i_m \left(e^{-\frac{\alpha_1 z_1 F \Delta\varepsilon_m}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha_2) z_2 F \Delta\varepsilon_m}{RT}} \right). \quad (17.22)$$

L'équation (17.22) ne diffère pas par sa forme de l'équation qui décrit la cinétique du stade électrochimique d'une réaction particulière (individuelle)

$$i = i^0 \left(e^{-\frac{\alpha z F \Delta\varepsilon}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) z F \Delta\varepsilon}{RT}} \right), \quad (17.23)$$

mais à la place du courant d'échange i^0 on y trouve le courant mixte i_m et à la place de la polarisation $\Delta\varepsilon$ on y voit $\Delta\varepsilon_m$, qui représente l'écart du potentiel d'équilibre au potentiel mixte. Les valeurs du coefficient de transfert α et de la charge z se rapportent, dans la composante cathodique, à l'une des réactions (α_1 et z_1), et dans la composante anodique, à l'autre (α_2 et z_2).

Lorsque les écarts au potentiel mixte sont faibles et que $\left|\frac{\alpha_1 z_1 F \Delta\varepsilon_m}{RT}\right| \ll 1$ et $\left|\frac{(1-\alpha_2) z_2 F \Delta\varepsilon_m}{RT}\right| \ll 1$, l'équation (17.22), après son développement en série et l'exclusion de tous les termes de la série sauf les deux premiers, se voit simplifier

$$i_r = i_m \left[1 - \frac{\alpha_1 z_1 F \Delta\varepsilon_m}{RT} - 1 - \frac{(1-\alpha_2) z_2 F \Delta\varepsilon_m}{RT} \right] =$$

$$= -i_m [\alpha_1 z_1 + (1-\alpha_2) z_2] \frac{F \Delta\varepsilon_m}{RT} \quad (17.24)$$

ou

$$\Delta\varepsilon_m = -\frac{RT}{F i_m} \cdot \frac{i_r}{\alpha_1 z_1 + (1-\alpha_2) z_2} . \quad (17.25)$$

Si l'on introduit la notation

$$R_c = -\frac{RT}{F i_m} \cdot \frac{1}{\alpha_1 z_1 + (1-\alpha_2) z_2} , \quad (17.26)$$

on aura

$$\Delta\varepsilon_m = R_c i_r. \quad (17.27)$$

R_c s'appelle *résistance de polarisation des réactions conjuguées.* Il ressort de (17.25) et de (17.27) que dans le domaine des faibles écarts par rapport aux conditions stationnaires, on observe une relation linéaire entre les grandeurs $\Delta\varepsilon_m$ et i_r.

17.4. Développement de la courbe de polarisation résultante en courbes de polarisation individuelles

La courbe de polarisation résultante peut être développée en courbes de polarisation individuelles si l'on connaît, ainsi qu'on l'a déjà signalé, la répartition du courant entre les réactions individuelles. Pour les potentiels plus positifs que ${}_1\varepsilon_r$ et plus négatifs que ${}_2\varepsilon_r$, le courant extérieur i se présente sous la forme d'une somme de courants individuels:

$$(i = i_1 + i_2)_\varepsilon.$$

Dès lors, le rendement en courant de chaque réaction est égal à

$$B_{c_{1(\varepsilon)}} = \left(\frac{i_1}{i}\right)_\varepsilon \tag{17.28}$$

et

$$B_{c_{2(\varepsilon)}} = \left(\frac{i_2}{i}\right)_\varepsilon. \tag{17.29}$$

Quand on détermine par voie expérimentale le rendement en courant pour plusieurs valeurs du potentiel, il est possible, en connaissant le courant extérieur i, de trouver les courants i_1 et i_2 des réactions individuelles

$$(i_1 = iB_{c_1})_\varepsilon, \tag{17.30}$$

$$(i_2 = iB_{c_2})_\varepsilon \tag{17.31}$$

et d'obtenir ainsi une série de points servant à la construction des courbes de polarisation individuelles. La coïncidence des courbes de polarisation individuelles calculées et des courbes expérimentales témoigne que le PIDRC et le PSCP sont valables; s'il y a divergence entre elles, on en déduit qu'il y a des écarts à ces principes.

CHAPITRE XVIII

CERTAINES MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS AUX ÉLECTRODES

18.1. Méthode des courbes de polarisation

Un exposé, si succinct soit-il, de l'ensemble des méthodes employées à l'heure actuelle pour l'étude de la cinétique des phénomènes aux électrodes ne peut être donné dans un manuel traitant de l'électrochimie théorique. Ce problème est plutôt du domaine des ouvrages connexes sur l'outillage et le matériel électrochimiques, auxquels le lecteur peut s'adresser utilement. Nous nous bornons ici à exposer le minimum de renseignements indispensables à la compréhension de certains problèmes de l'électrochimie théorique.

La principale méthode d'étude de la cinétique des réactions électrochimiques consiste à construire les courbes traduisant la relation entre le potentiel d'une électrode traversée par un courant et la densité de ce courant. Les courbes de ce genre s'appellent habituellement *courbes i-ε* ou *courbes de polarisation*. L'analyse de l'allure des courbes de polarisation et l'étude du caractère de la dépendance qu'elles présentent par rapport à la composition de la solution, à la température et à d'autres paramètres physico-chimiques permettent d'obtenir des données assez détaillées sur la nature du phénomène à l'électrode considéré. Les courbes de polarisation sont le plus souvent obtenues par la *méthode directe de compensation*. Elle consiste à établir, à l'électrode examinée, un courant continu et à mesurer le potentiel qui en résulte ou, plus précisément, la différence des potentiels entre l'électrode examinée et l'électrode de référence correspondante. Avec ce procédé de mesure (fig. 60), la valeur du potentiel comprend les pertes ohmiques dans le conducteur amenant le courant ${}_1\varepsilon_{\text{ohm}}$ (jusqu'au point de bifurcation des circuits de compensation et de polarisation), dans l'électrode elle-même et dans la couche d'électrolyte située entre l'électrode ${}_2\varepsilon_{\text{ohm}}$ et l'extrémité capillaire du siphon électrolytique ${}_3\varepsilon_{\text{ohm}}$, ainsi que les pertes ohmiques au contact ${}_4\varepsilon_{\text{ohm}}$.

Les pertes ohmiques de tension dans les conducteurs métalliques sont normalement faibles et elles peuvent toujours être abaissées jusqu'à la valeur voulue (en augmentant la section du conducteur, en réduisant la longueur de celui-ci, etc.) ou prises en compte lors des mesures et des calculs directs. La chute de tension dans l'électrolyte peut constituer une fraction appréciable de la valeur globale

mesurée du potentiel d'électrode. Kabanov a proposé des formules selon lesquelles il est possible de calculer de façon approximative la chute ohmique de tension si l'on connaît la configuration de l'électrode, le mode de connexion du siphon électrolytique ainsi que la conductivité de la solution. Comme la vitesse de transport des ions est finie, la couche d'électrolyte au voisinage immédiat de l'électrode présente une composition différente de celle de la solution initiale. En outre, elle varie en fonction de la densité de courant. Tous ces facteurs, auxquels vient s'ajouter l'incertitude en ce qui concerne la

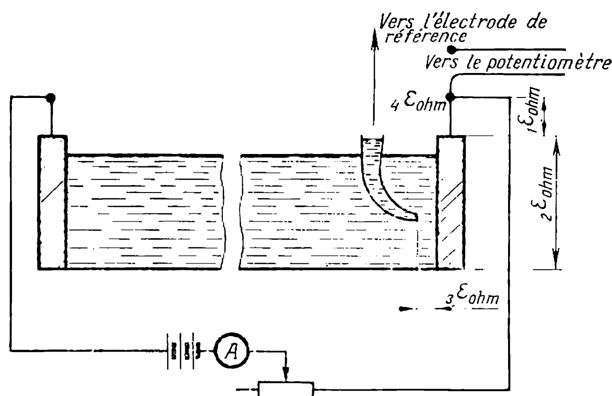


Fig. 60. Représentation schématique des pertes de tension ohmiques éventuelles incluses dans la valeur du potentiel d'une électrode traversée par le courant, mesuré par la méthode de compensation directe

valeur de la conductivité, entravent la réalisation des calculs. Pour cette raison, il est recommandé d'amener l'extrémité capillaire du siphon électrolytique le plus près possible de la surface de l'électrode et de réduire par là les pertes ohmiques éventuelles dans la solution. Il faut toutefois prendre en considération que le siphon électrolytique risque d'exercer un effet d'écran sur une partie de la surface de l'électrode. La densité de courant sur la portion de l'électrode située au-dessous de l'extrémité du siphon électrolytique risque de se trouver inférieure à sa valeur moyenne pour l'ensemble de l'électrode, ce qui aura pour effet de fausser les résultats des mesures. Par la mise en œuvre de siphons électrolytiques spécialement agencés on peut éviter l'apparition de cet effet néfaste ou, tout au moins, le réduire au minimum. Néanmoins, lorsqu'une couche peu conductrice, constituée de produits de la réaction à l'électrode, se forme sur la surface de cette dernière, la conséquence en est que la chute de tension à l'électrode, même au cas où l'on aurait pris toutes les mesures qui s'imposent, se trouve incluse dans la valeur du potentiel d'électrode par-

courue par un courant, mesuré par la méthode de compensation directe.

On croyait autrefois que le décalage du potentiel en cas d'établissement du courant résultait toujours de la chute de tension dans une certaine couche de transition hypothétique. Le souci de vérifier la justesse de cette hypothèse a eu pour conséquence la mise au point de la méthode de compensation *indirecte* ou *à commutation*, dans laquelle le potentiel d'électrode est mesuré quelque temps après l'établissement du courant polarisant. Les premiers travaux (Newberry, 1914-1916) fondés sur cette méthode ont fourni des résultats nettement différents de ceux obtenus dans des conditions similaires par la méthode de compensation directe. En règle générale, les valeurs de la polarisation obtenues par la nouvelle méthode se trouvaient moins importantes, et parfois aussi le caractère même de la relation entre le potentiel et la densité de courant se révélait différent. Le perfectionnement de la méthode de compensation à commutation, lié à la mise en œuvre de circuits électroniques, a permis de réduire le laps de temps qui s'écoule entre l'établissement du courant et la mesure du potentiel et a offert la possibilité de varier la durée de cet intervalle. Si l'on extrapole les données obtenues avec de petits intervalles divers de temps jusqu'à $t = 0$, ce qu'ont fait notamment Glasstone (1924) et Hickling (1941), les deux méthodes fournissent des résultats qui coïncident dans les limites des erreurs de l'expérience. On a ainsi prouvé que les deux méthodes, la méthode directe comme la méthode indirecte, peuvent être employées pour la construction des courbes de polarisation. La concordance des résultats obtenus par ces méthodes témoigne également de l'inexistence d'une résistance spéciale dite de transition ainsi que du caractère cinétique des phénomènes de polarisation.

Nonobstant, l'existence des pertes ohmiques de tension qui provoquent, comme la polarisation de tout type, un écart du potentiel d'une électrode traversée par un courant par rapport au potentiel d'équilibre ou au potentiel stationnaire (en l'absence d'un courant extérieur), a incité les chercheurs à introduire la notion de *polarisation ohmique*. Toutefois, cette grandeur, à de rares exceptions près (changement de composition au voisinage de l'électrode, provoqué par la polarisation de concentration), n'est pas liée à la cinétique des phénomènes aux électrodes, c'est pourquoi on n'a pas intérêt à la considérer comme la surtension d'un type particulier.

Au cours de la construction des courbes de polarisation on observe des fluctuations du potentiel dans le temps, qui ont parfois pour conséquence un changement spontané du courant appliqué. De telles fluctuations du potentiel et du courant deviennent particulièrement appréciables dans le domaine des courants limites. Pour cette raison, outre la méthode classique d'obtention des courbes i-ε, on pratique de plus en plus souvent ce qu'on appelle *méthode*

potentiostatique (*à potentiel constant*) et *méthode galvanostatique* (*à intensité constante*). La méthode à potentiel constant consiste à établir à l'électrode un potentiel d'une valeur déterminée que l'on peut maintenir invariable durant un temps prolongé à l'aide d'un circuit électrique spécial. Ensuite, on enregistre en continu l'intensité du courant correspondant à un potentiel donné, jusqu'à ce qu'elle devienne constante. Une série des mesures de ce genre donne une *courbe i-ε potentiostatique*. Dans la méthode à intensité constante, c'est, au contraire, le courant qui est maintenu invariable et l'on surveille la variation du potentiel jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur constante. La relation ainsi obtenue entre ε et *i* s'appelle *courbe galvanostatique*. La combinaison de ces méthodes permet une étude approfondie du comportement des systèmes électrochimiques.

18.2. Autres méthodes d'investigation

Lorsqu'on applique un courant ou qu'on l'atténue ou l'accentue, les changements électrochimiques qui en résultent ne se produisent pas instantanément mais se déroulent à une vitesse finie. L'étude du processus d'établissement dans le temps du potentiel d'une valeur déterminée (courbes ε-*t*) en cas d'application d'un courant (courbes de chargement) ou en cas d'interruption du courant (courbes de chute) est susceptible de fournir des renseignements supplémentaires sur la cinétique des réactions aux électrodes. A cette même fin, on trace les courbes représentatives de variation de l'intensité du courant dans le temps (*I*-*t*) pour différents potentiels. Sous ce rapport, les méthodes d'investigation faisant appel au courant impulsionnel revêtent une grande importance.

Lorsque l'interface électrode-électrolyte n'est le siège d'aucune réaction électrochimique, la totalité de l'électricité passée est utilisée pour le chargement de la double couche, provoquant la variation correspondante du potentiel. Le condensateur plan peut être considéré comme étant électriquement analogue à une électrode de ce genre, définie plus haut comme parfaitement polarisable. Le déroulement d'une réaction électrochimique a lieu de manière que la totalité de l'électricité ne soit pas dépensée pour le chargement de la double couche, elle franchit en partie l'interface électrode-électrolyte. Ici le système électriquement analogue sera représenté par un circuit constitué d'une capacité et d'une résistance mise en parallèle. La capacité du condensateur correspondra alors à celle de la double couche électrique, tandis que la résistance pourra être considérée (dans certaines conditions) comme l'inverse de la vitesse de la réaction électrochimique. L'analyse de la relation entre la capacité de la double couche et la résistance électrique de cette dernière, d'une part, et le potentiel, d'autre part, analyse réalisée à l'aide de circuits à courant alternatif appropriés, est elle aussi une méthode efficace

d'investigation de la cinétique des réactions électrochimiques. Cette méthode a été mise au point par Doline, Froumkine et Erschler (1940). Les données relatives à la capacité de la double couche permettent de se faire une idée de l'état de la surface de l'électrode ainsi que du caractère de l'adsorption de divers corps par l'électrode.

Une méthode efficace d'investigation de la cinétique des processus aux électrodes est fondée sur l'utilisation d'une électrode tournante en forme de disque. Cette méthode permet de mettre en lumière le rôle que jouent les stades de transport, de déchargement et de transformation chimique dans le processus à l'électrode global.

Froumkine et Nekrassov ont proposé de combiner l'électrode en forme de disque à une électrode annulaire, celle-là entourant la première. Les deux électrodes sont assemblées mécaniquement de façon à former un ensemble et pouvoir être mises ensemble en rotation. En même temps, elles sont électriquement isolées l'une de l'autre. Grâce à un tel agencement, chacune des électrodes peut être polarisée, indépendamment de l'autre, par une source de courant extérieure, et de façon telle que l'une d'elles fasse office d'anode et l'autre de cathode. L'obtention de la caractéristique de polarisation de l'électrode annulaire permet de déterminer le caractère des produits de réaction formés à l'électrode en forme de disque. Cette méthode a notamment rendu possible l'étude de la réduction de l'oxygène et la détermination de la quantité du peroxyde d'hydrogène qui en résulte.

Ainsi que le montrent les équations de la théorie de la décharge lente, le coefficient de transfert α et le courant d'échange i^0 doivent être considérés comme les principaux paramètres déterminant la cinétique d'une réaction électrochimique. Aussi leur détermination présente-t-elle un grand intérêt. Sous ce rapport, il y a lieu de mentionner une méthode de calcul des grandeurs α et i^0 reposant sur le phénomène d'effet rédoxycinétique.

L'*effet rédoxycinétique* (appelé aussi *redressement de Faraday*) a été découvert en 1950 par Doss. Cet effet a été par la suite étudié en détail par Doss et ses collaborateurs ainsi que par d'autres chercheurs. L'effet en question consiste en ce que dans le cas où un courant alternatif s'établit dans une électrode, le potentiel de cette dernière varie dans le sens positif ou négatif, en s'écartant ainsi de la valeur primitive. La valeur de cet écart s'appelle *potentiel rédoxycinétique* Ψ. La relation entre le potentiel rédoxycinétique Ψ et les paramètres cinétiques α et i^0 peut être déduite avec une certaine approximation de l'équation (16.21). Si l'on établit un courant alternatif dans une électrode en équilibre avec les ions correspondants présents en solution, l'électrode se trouvera polarisée comme la cathode pendant la demi-période cathodique et la relation entre $\vec{\eta}$ et $\vec{i}$, à condition que

le stade de décharge soit lent, sera traduite par l'équation (16.30)

$$\vec{\eta} = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln \frac{\vec{i}}{i^0}.$$

En procédant de la sorte et en portant de (16.35), on obtient pour la demi-période anodique

$$\overleftarrow{\eta} = \frac{RT}{(1-\alpha) zF} \ln \frac{\overleftarrow{i}}{i^0}.$$

Quand le système est suffisamment éloigné de l'état d'équilibre, on a

$$|\vec{i}| - |\overleftarrow{i}| = |i|,$$

et la différence $|\vec{\eta}| - |\overleftarrow{\eta}|$ traduit par définition le potentiel rédoxycinétique, soit

$$\Psi = |\vec{\eta}| - |\overleftarrow{\eta}| = -\frac{RT}{zF}\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{1-\alpha}\right) \ln \frac{|i|}{i^0}. \qquad (18.1)$$

Cette dernière expression fait ressortir que dans le cas où $\alpha = 0,5$, on a $\Psi = 0$. Pour un α différent de 0,5, la valeur de Ψ n'est plus égale à zéro, et plus l'écart de α à 0,5 est grand, plus la valeur absolue du potentiel rédoxycinétique sera élevée. Si la valeur de α est déterminée par une méthode indépendante, le potentiel rédoxycinétique pourra être mis à profit pour évaluer le courant d'échange.

L'effet rédoxycinétique est aussi à la base de l'une des variétés de la méthode polarographique d'analyse (polarographie par ondes radio-électriques).

Les recherches sur la cinétique des phénomènes électrochimiques ne sont pas basées uniquement sur les méthodes électriques. C'est ainsi que pour la détermination des courants d'échange et pour l'étude des phénomènes d'adsorption aux électrodes on fait appel aux isotopes radioactifs. Plusieurs méthodes ont été élaborées et mises en pratique pour étudier la cinétique de réactions électrochimiques concrètes. Par exemple, de minces membranes métalliques sont utilisées dans les recherches sur le phénomène de diffusion de l'hydrogène électrolytique vers les couches profondes du matériau de l'électrode, et aussi en vue d'établir le rapport de ce phénomène avec celui de transmission du potentiel sur le côté non polarisable de la membrane. L'étude de la relation entre la vitesse des réactions électrochimiques et la température permet de mieux comprendre la nature de ces réactions. La constante de vitesse d'une réaction chimique, c.-à-d. la vitesse de la réaction pour des concentrations unitaires des entités qu'elle met en jeu, est en relation avec la température, relation tra-

duite par l'équation d'Arrhenius

$$\ln k = B - \frac{u}{RT}, \tag{18.2}$$

où u = l'énergie d'activation
B = une constante qui dépend du type de la réaction et ne varie pas avec la température.

Le coefficient de température de la constante de vitesse

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{u}{RT^2} \tag{18.3}$$

est donc déterminé par l'énergie d'activation.

Quand il s'agit des réactions électrochimiques, on peut utiliser au lieu de la constante de vitesse des grandeurs qui lui sont équivalentes : l'intensité du courant I ou la densité de courant i. Toutefois, la substitution pure et simple de l'intensité du courant à la constante de vitesse ne permet pas encore d'étendre l'équation (18.3) aux réactions électrochimiques, l'énergie d'activation de ces dernières étant fonction de la valeur du potentiel d'électrode (Temkine, 1948). L'énergie d'activation d'une même réaction électrochimique, pour des concentrations données des réactifs, peut varier dans des limites très étendues en fonction de la variation du potentiel d'électrode. Pour cette raison, la comparaison des vitesses d'une réaction électrochimique pour des températures différentes ne peut avoir un sens que si le potentiel d'électrode reste constant. Il s'ensuit que l'équation (18.3), étendue aux réactions électrochimiques, doit être récrite

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varepsilon} = \frac{u_{\varepsilon}}{RT^2}, \tag{18.4}$$

où u_{ε} est l'énergie d'activation pour un potentiel donné ε. La condition de maintien de la constance du potentiel d'électrode à des températures différentes n'est pas réalisable, aussi procède-t-on aux mesures en maintenant la constance de la polarisation d'électrode $\Delta\varepsilon$

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\Delta\varepsilon} = \frac{u_{\Delta\varepsilon}}{RT^2}. \tag{18.5}$$

L'équation (18.2), récrite pour les réactions électrochimiques, se mettra donc sous la forme

$$\ln i_{\Delta\varepsilon} = B - \frac{u_{\Delta\varepsilon}}{RT}. \tag{18.6}$$

L'énergie d'activation à constance de polarisation d'électrode $u_{\Delta\varepsilon}$ s'appelle, à la différence de l'énergie d'activation à constance de potentiel, *énergie d'activation effective.*

Les recherches de Gorbatchev et de ses collaborateurs ont prouvé (1950) que les équations (18.5) et (18.6) peuvent être appliquées

aux réactions électrochimiques. Ils ont montré qu'en partant de la valeur de l'énergie d'activation $u_{\Delta\varepsilon}$ et de la dépendance de celle-ci par rapport à la polarisation $\Delta\varepsilon$ on peut tirer des conclusions sur la nature de cette dernière. Si, par exemple, l'énergie d'activation est voisine de 3 kcal/mole et qu'elle ne dépende presque pas de la surtension, son apparition aura pour cause, très probablement, le caractère lent de la diffusion. Par contre, une énergie d'activation élevée (de l'ordre de 10 kcal/mole et davantage) et un décroissement appréciable de cette dernière avec la surtension montrent bien que la polarisation a pour origine l'activation. Cette méthode, fondée sur la détermination de l'énergie d'activation et sur la relation entre celle-ci et divers facteurs, a reçu le nom de *méthode de Gorbatchev*. Ces dernières années, elle s'impose de plus en plus dans les recherches sur la cinétique de l'électrodéposition et de l'électrodissolution des métaux.

18.3. Préparation des solutions et des électrodes aux recherches électrochimiques

Etant donné que le potentiel d'une électrode traversée par un courant est fort sensible aux variations de la composition de la solution, et surtout à la présence dans celle-ci de quantités si minimes soient-elles de corps tensio-actifs et de poisons catalytiques, on doit accorder une attention particulière à la préparation des solutions et des électrodes destinées aux recherches en cinétique électrochimique. Dans les premiers travaux, ce facteur n'a pas été pris en considération, de sorte que de nombreuses données anciennes relatives à la polarisation chimique ne sont guère fiables.

La technique d'isolement et de collecte de l'hydrogène au contact du mercure, technique garantissant l'obtention de données fiables relatives à la polarisation, a été mise au point par l'école de Froumkine (1937). Cette technique comporte l'élimination des gaz contenus dans les solutions, une électrolyse préalable de ces dernières ainsi qu'une préparation spéciale de la surface des électrodes. La pureté de la solution joue un rôle considérable, non seulement dans le dégagement d'hydrogène à la cathode, mais aussi lors de l'électrodéposition des métaux. Pour cette dernière opération, Vagramian a préconisé quelques conditions qui permettent d'obtenir des résultats fiables. Une technique spéciale de préparation des solutions et des électrodes a été mise en œuvre par Antropov et Mizguiréva au cours de leurs recherches sur la cinétique de la réduction et de l'oxydation électrochimiques des corps minéraux et organiques. Bockris a formulé par la suite quelques règles générales dont l'application permet d'obtenir des solutions ayant le taux de pureté requis.

CHAPITRE XIX

POLAROGRAPHIE

Les lois cinétiques qui régissent les réactions électrochimiques sont à la base d'une des méthodes les plus perfectionnées et les plus utilisées au cours des recherches et dans l'analyse chimique. On l'appelle *méthode polarographique* ou *polarographie*. Cette dénomination traduit le rapport étroit de la méthode avec les phénomènes de polarisation observés au cours de l'électrolyse. La méthode a été découverte par Jaroslav Heyrovský en 1922 (prix Nobel, 1959). Trois ans plus tard, Heyrovský et Chikata ont mis au point un appareil permettant la réalisation automatique de l'analyse polarographique, qui a reçu le nom de *polarographe*.

La méthode polarographique s'est montrée très prometteuse et intéressante, elle a fait des progrès plus rapides que les méthodes électrochimiques anciennes : la conductimétrie, la potentiométrie et l'électroanalyse.

19.1. Polarographie classique

En polarographie l'analyse chimique d'une solution est opérée à partir des courbes tension-intensité du courant. Les données pour ces courbes sont obtenues dans une cellule spéciale où la cathode est une électrode à goutte de mercure et l'anode est une électrode pratiquement impolarisable, constituée le plus souvent de mercure. Le mercure se trouve au fond de la cellule et possède une surface très importante comparativement à celle de la goutte de mercure. Le courant traversant la cellule polarographique étant faible (de l'ordre de 10^{-6} A) et la résistance de la cellule elle-même étant peu importante, les pertes ohmiques de tension sont minimes. La densité de courant observée à la macroélectrode est elle aussi peu élevée en raison de la grande surface de cette dernière ; elle ne peut entraîner aucune variation appréciable de son potentiel. En même temps, la surface de la goutte ne dépasse pas 0,1 cm^2, aussi la densité de courant sera-t-elle à cet endroit des centaines de fois plus grande, au point de pouvoir provoquer un écart considérable du potentiel de l'électrode à goutte par rapport à la valeur d'équilibre. De fait,

l'augmentation (ou la diminution) de tension aux bornes de la cellule polarographique en fonction de l'intensité du courant doit être entièrement attribuée à la variation du potentiel de l'électrode à goutte de mercure.

La figure 61 représente schématiquement un dispositif polarographique. Au cours des recherches polarographiques, on fait varier la tension aux bornes de la cellule et on mesure l'intensité du courant en fonction de cette tension, pour obtenir des données à partir desquelles on construit les courbes intensité-tension ou les courbes intensité-potentiel de l'électrode à goutte. Le potentiomètre permet de varier la tension, alors que l'intensité du courant peut être lue avec un microampèremètre (c'est ce qu'on appelle *polarographie visuelle*). Une autre technique, la *polarographie automatique*, convient mieux à l'analyse. Elle consiste à établir en continu aux bornes de la cellule une tension qui varie à une vitesse déterminée, alors que la variation de l'intensité du courant est enregistrée soit sur un papier photosensible par un rayon lumineux provenant d'un galvanomètre à miroir, soit par une plume sur un papier ordinaire.

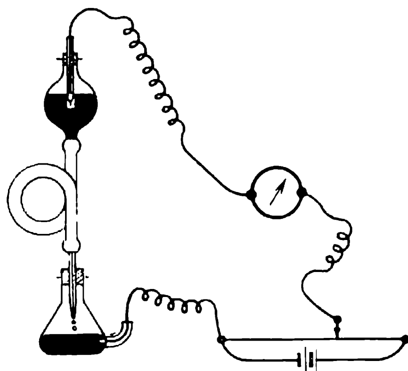


Fig. 61. Schéma d'un dispositif polarographique

Si la solution ne contient qu'une seule espèce de particules susceptibles de réduction au contact de l'électrode de mercure lorsque celle-ci a un certain potentiel, on obtiendra une courbe représentée par la figure 62, et si la solution en contient plusieurs qui se réduisent à des potentiels différents, la courbe obtenue sera celle de la figure 63. Les courbes de ce genre se nomment *polarogrammes* et la portion des polarogrammes correspondant à la réduction d'une espèce déterminée s'appelle *vague* (ou *onde*) *polarographique.*

L'analyse polarographique qualitative est fondée sur la détermination des *potentiels de demi-vagues* (potentiels correspondant aux points d'inflexion sur les vagues polarographiques où l'intensité du courant a pour valeur la moitié du courant de diffusion limite) et la confrontation de ces potentiels avec les valeurs déjà connues des potentiels de demi-vagues pour différents corps. L'analyse polarographique quantitative repose sur la mesure de la hauteur des vagues correspondant aux courants de diffusion limites pour la réduction.

L'équation de la vague polarographique pour la réduction des ions d'un métal soluble dans le mercure peut être déduite de la maniè-

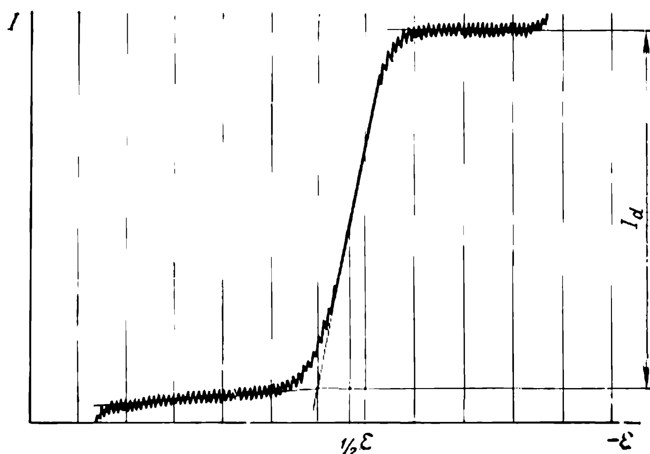


Fig. 62. Courbe polarographique type traduisant la réduction d'une espèce quelconque de particules

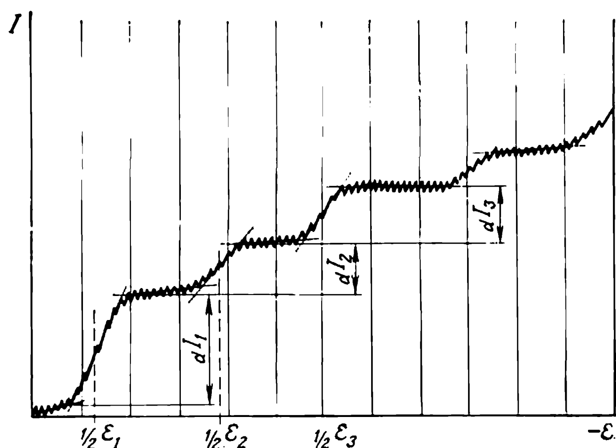


Fig. 63. Polarogramme

re suivante. En conformité avec l'équation (7.57), le potentiel d'équilibre d'une électrode à amalgame est défini comme le rapport de l'activité des ions métal contenus dans la solution à l'activité de ses atomes présents dans l'amalgame

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M\,(Hg)}}.$$

Dans la polarographie on utilise les solutions diluées par rapport aux ions à doser et, en conséquence, on obtient à la cathode des amalgames dilués. Pour cette raison, on peut, dans l'équation (7.57), substituer les concentrations aux activités qui leur correspondent:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{M^{z+}}}{c_{M\,(Hg)}} . \qquad (19.1)$$

L'amalgame résulte de la décharge des ions métal sur la surface de la goutte de mercure. La concentration de l'amalgame doit donc être proportionnelle à l'intensité du courant:

$$c_{M\,(Hg)} = k'I. \qquad (19.2)$$

Lors de l'analyse polarographique, la concentration d'une substance donnée est toujours déterminée dans une solution contenant un excès d'électrolyte indifférent, appelé *électrolyte-support ou électrolyte de base.* L'électrolyte-support inhibe la migration des ions à identifier ou à doser, de sorte qu'ils ne sont apportés vers la surface de la goutte de mercure que par diffusion. Dans ces conditions, le courant de diffusion limite I_d (courant de diffusion maximal) est proportionnel à la concentration de la substance à réduire dans la solution

$$I_d = k'' c^0_{M^{z+}} \qquad (19.3)$$

et correspond à l'épuisement total de la solution par rapport aux ions à doser au voisinage de la surface de la goutte, soit $c_{M^{z+}} = 0$.

Pour tout courant I inférieur à I_d, la concentration des ions métalliques est différente de zéro et correspond à la grandeur $c_{M^{z+}}$ qui détermine, selon l'équation (19.1), le potentiel d'électrode. Dans ces conditions, le courant de diffusion est égal à

$$I = k'' (c^0_{M^{z+}} - c_{M^{z+}}).$$

Cette dernière expression peut être mise, en vertu de l'équation (19.3), sous la forme suivante:

$$I = I_d - k'' c_{M^{z+}},$$

d'où l'on tire

$$c_{M^{z+}} = \frac{1}{k''} (I_d - I). \qquad (19.4)$$

La substitution dans l'équation (19.1) des valeurs de $c_{M(Hg)}$ et de $c_{M^{z+}}$, tirées de (19.2) et de (19.4), fournit

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln k'k'' - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_d - I} . \qquad (19.5)$$

Si

$$I = \frac{1}{2} I_d,$$

on aura

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln k'k'' = \varepsilon_{1/2},$$

où $\varepsilon_{1/2}$ est le potentiel de demi-vague déterminé par la nature des ions qui se déchargent et non par leur concentration. Lorsqu'on substitue dans l'équation (19.5) la valeur du potentiel de demi-vague, l'expression se voit simplifier:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_d - I}. \qquad (19.6)$$

L'équation (19.6), déduite en 1935 par Heyrovský et Ilkovič, est l'équation fondamentale de la demi-vague polarographique. Elle s'étend, non seulement à la décharge des ions métal solubles dans le mercure, mais aussi à de nombreux autres phénomènes aux électrodes, notamment à l'oxydo-réduction.

Pour les réactions qui s'effectuent avec une polarisation chimique notable, la pente de la droite ε-ln $(I/I_d - I)$ est généralement plus importante que la grandeur RT/zF. On peut faire entrer en ligne de compte cette circonstance si l'on introduit dans l'équation (19.6) le facteur $1/\alpha$, à condition que $0 < \alpha < 1$.

L'équation (19.6) montre qu'à $I = I_d$ le potentiel d'électrode tend vers une valeur négative infiniment grande, et l'on devrait s'attendre, dans ces conditions, à l'apparition sur la courbe I-ε d'un palier presque horizontal, correspondant à une brusque variation du potentiel pour une modification insignifiante de l'intensité du courant (v. fig. 62). Or, on observe en réalité un déplacement jusqu'à un potentiel pour lequel apparaît la possibilité d'un phénomène à l'électrode suivant et d'une seconde vague polarographique, puis d'une troisième vague, etc. (v. fig. 63). La grandeur I_d qui détermine l'allure de la vague polarographique et qui est liée à la concentration du corps à réduire par l'expression (19.3) représente le *courant de diffusion limite moyen*. En cas d'utilisation d'une électrode à goutte, le courant de diffusion varie périodiquement du fait que la surface de la goutte s'accroît sans cesse au cours de la mise en forme de cette dernière, à partir d'une valeur très faible (au moment qui vient immédiatement après le détachement de la goutte précédente) jusqu'à une certaine valeur maximale (au moment qui précède le détachement de la goutte considérée). Cette variation du courant instantané I'_d au cours de la croissance de la goutte de mercure est représentée par la figure 64. Les valeurs du courant instantané I'_d et du courant moyen I_d peuvent être calculées d'après les équations d'Ilkovič

$$I'_d = 706 zc\Delta^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} \qquad (19.7)$$

et

$$I_d = 606 zc\Delta^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} \qquad (19.8)$$

Les équations (19.7) et (19.8) déterminent les valeurs du courant instantané I'_d et du courant moyen I_d en microampères si les grandeurs entrant dans ces équations sont exprimées dans les unités suivantes: F, le nombre de Faraday, C (cette quantité est incluse dans les facteurs numériques); c, la concentration du composé ou de l'ion à réduire, mmole/l; Δ, le coefficient de diffusion, $cm^2 \cdot s^{-1}$; m, le débit du mercure par le capillaire, $mg \cdot s^{-1}$; τ, le temps nécessaire à la formation d'une goutte (temps de goutte), s.

L'équation (19.8) pourrait servir de base pour le calcul de la concentration du corps à doser si l'on se guidait sur le courant limite I_d mesuré dans le polarogramme et sur le produit $m^{2/3}\tau^{1/6}$ trouvé au

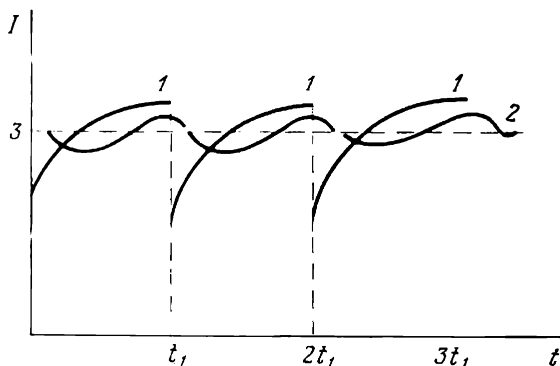


Fig. 64. Variation de l'intensité du courant I au cours de la formation, de la croissance et du détachement d'une goutte de mercure

1 — courant vrai; 2 — courant mesuré par le galvanomètre; 3 — courant moyen; t_1 — temps de goutte

préalable pour le capillaire, pour peu que les coefficients de diffusion Δ soient connus avec une précision suffisante. Toutefois, les valeurs des coefficients de diffusion ne sauraient être considérées comme fiables et, en outre, elles dépendent de la composition de la solution, si bien que quand il s'agit d'un dosage, on a recourt à des articles spéciaux, fondés eux aussi sur l'équation d'Ilkovič. C'est ainsi qu'une des méthodes consiste à construire d'abord les polarogrammes de plusieurs solutions ayant un même électrolyte-support et des teneurs diverses en substance à doser. La courbe d'étalonnage c-I_d construite à partir de ces données est ensuite utilisée en vue de trouver la concentration c à partir du courant mesuré I_d. Une autre variante consiste à édifier un polarogramme de la solution analysée et à déterminer la valeur de I_d, après quoi on introduit dans la cellule une portion de solution contenant une quantité déterminée de la substance à analyser et on construit à nouveau un polarogramme. Après avoir confronté les intensités des courants, on trouve, à partir

du volume connu de la solution, la teneur de la prise d'essai initiale en substance. Enfin, dans le cas des analyses en série, on utilise des solutions standard dont la teneur en substance à doser est connue et on trouve la concentration dans la prise d'essai en comparant les courants limites traversant la prise d'essai et la solution standard.

La méthode polarographique est particulièrement indiquée pour le dosage des métaux dans les alliages, pour l'analyse des minéraux et des minerais et pour déceler les métaux présents, sous forme d'impuretés, dans divers produits. Elle est également pratiquée pour le dosage de nombre de corps organiques réductibles ou oxydables, pour la détermination du taux d'oxygène dans les gaz techniques, etc. Dans le dosage polarographique de diverses substances, l'erreur ne dépasse pas 2 à 5 % si la teneur de la prise d'essai en ces substances varie dans les limites de 10^{-2} à 10^{-5} mole/l. Dans certains cas, la sensibilité de la méthode polarographique se montre plus grande encore. Ainsi, on peut déceler et doser par voie polarographique les sels de platine, la cystéine, la cystine et autres composés organiques renfermant les groupes —SH et $—NH_2$, et cela même quand les concentrations en ces substances ne s'élèvent qu'à 10^{-6} à 10^{-7} mole/l. En présence de platine, la vague d'hydrogène commence à se dessiner à des potentiels plus positifs et la hauteur de cette vague va croissant avec l'augmentation de la concentration du platine dans la solution. Ces effets sont probablement dus au fait que le dégagement d'hydrogène au contact du platine s'effectue beaucoup plus facilement qu'au contact du mercure. L'accroissement de la sensibilité de la méthode en présence de composés renfermant les groupes —SH et $—NH_2$ doit être attribué à l'effet catalytique qu'ils exercent sur la réaction de dégagement d'hydrogène. Dans ce cas, la vague d'hydrogène débute à des potentiels plus positifs que d'ordinaire et elle présente une hauteur plus grande.

L'effet observé en présence de corps organiques s'explique à l'aide de la théorie de Brönsted en supposant que dans les solutions de ces corps il y a équilibre



$$B + H_3O^+ = BH^+ + H_2O \qquad (19.9)$$

où B est la forme basique du composé organique et BH^+, une forme acide qui lui correspond. Au contact de la goutte de mercure, il se produit une décharge de l'acide BH^+ qui fournit un complexe non chargé BH



$$BH^+ + e^- = BH \qquad (19.10)$$

lequel se décompose ultérieurement avec dégagement d'hydrogène et régénération du corps initial:



$$2BH = 2B + H_2 \qquad (19.11)$$

Toutes ces réactions se déroulent à une vitesse plus grande que le dégagement direct de l'hydrogène.

La polarographie est également pratiquée dans l'étude de divers phénomènes physico-chimiques. Les polarogrammes permettent d'établir la forme sous laquelle les ions à réduire sont présents dans les solutions, de déterminer la composition et la stabilité des complexes, le nombre des électrons intervenant dans un acte de réduction, de mettre en lumière la cinétique des transformations électrochimiques et d'établir notamment le nombre de stades constituant les processus électrochimiques. Il est d'ailleurs à noter que dans tous les cas où l'on étudie les réactions d'électroréduction on a intérêt à utiliser une électrode à goutte de mercure. C'est dans les réactions de réduction que se manifestent le mieux les qualités excellentes de cette électrode: la propreté de la surface, résultant de son renouvellement continu au cours de l'égouttage; la grande étendue de l'intervalle de potentiels négatifs, due à la forte surtension d'hydrogène au mercure et assurant pratiquement la réalisation de n'importe quelle réaction de réduction; la haute reproductibilité des résultats, etc. D'autre part, étant donné la surtension peu élevée d'oxygène au mercure et le danger d'oxydation du mercure, ce dernier ne convient pas très bien à l'étude des réactions d'électro-oxydation ni au dosage des anions. C'est pourquoi, concurremment avec les cathodes à goutte de mercure, on utilise en polarographie des microélectrodes solides. Le platine s'est imposé comme la meilleure matière pour la fabrication des microélectrodes solides, car il présente une stabilité chimique élevée, une surtension considérable par rapport à l'oxygène et de bonnes caractéristiques mécaniques. Les microélectrodes en platine trouvent des applications, non seulement dans l'étude des processus d'oxydation, mais aussi dans l'analyse polarographique des sels fondus (Délimarski). L'analyse polarographique qui met en œuvre les microélectrodes solides est opérée de la même manière qu'avec l'électrode à goutte de mercure. Afin de rendre la diffusion stationnaire, on pratique la rotation de l'électrode, on y imprime des vibrations, on agite la solution, etc. La régénération de la surface d'électrode et l'élimination des produits de réaction qui la souillent sont effectuées soit mécaniquement, soit par dissolution électrochimique. Toutefois, quand bien même toutes ces mesures sont prises, on ne parvient pas non plus à atteindre la précision et la reproductibilité propres aux électrodes à goutte de mercure. C'est la raison pour laquelle la polarographie aux cathodes solides est moins utilisée et on n'y recourt que dans les cas où la mise en œuvre des électrodes à goutte de mercure est impossible.

Ces derniers temps, on s'intéresse beaucoup à la polarographie à l'amalgame où l'on utilise, au lieu du mercure, des amalgames dilués de certains métaux. Lorsqu'il s'agit de l'étude du processus de diffusion, des réactions de complexation et de la détermination des courants d'échange, la polarographie à l'amalgame présente un certain nombre d'avantages par rapport à la polarographie classique. La

technique de la polarographie à l'amalgame permet de déterminer la composition, non seulement du complexe prédominant dans la solution, mais aussi du complexe intervenant directement dans le phénomène de décharge (Strömberg).

19.2. Titrage ampérométrique

L'existence d'une relation simple entre la concentration d'un corps et son courant polarographique a été mise à profit pour l'élaboration d'une méthode d'analyse sensible et pratique qui a reçu le nom de *titrage ampérométrique*. La valeur du courant de diffusion limite y fait office d'indicateur. La variation de la concentration de la substance à doser (qui passe au cours du titrage sous une forme inapte à la réduction polarographique) a une répercussion

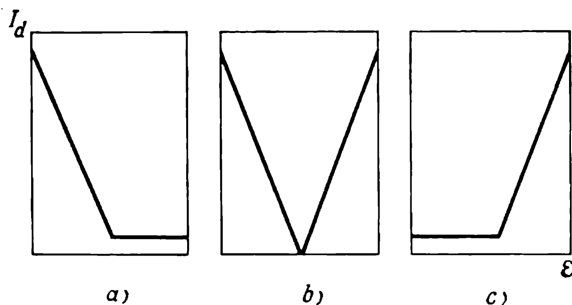


Fig. 65. Courbes du titrage ampérométrique

immédiate sur l'intensité du courant limite. En mesurant l'intensité du courant (à constance de potentiel de l'électrode à goutte dans le domaine du courant limite) après chaque addition du réactif de titrage et en construisant le graphique représentatif de la relation entre le courant limite et le volume de la solution ajoutée, on obtient les courbes du titrage ampérométrique. Quelques courbes types obtenues par cette méthode sont représentées par la figure 65. La courbe *a* correspond au cas où la substance à doser est polarographiquement active, alors que le réactif ne donne pas de vagues polarographiques. La courbe *b* correspond à un titrage ampérométrique, lorsque le composé à doser aussi bien que le réactif sont susceptibles de donner une vague polarographique. La courbe *c* se rapporte à une substance polarographiquement passive titrable par un réactif donnant un courant de diffusion. La plus intéressante est la courbe *c* qui montre que les substances dont le dosage ne peut être réalisé par la méthode polarographique classique sont dosables par titrage ampérométrique. On en conclut que les possibilités du titrage ampé-

rométrique sont, du point de vue analytique, plus étendues que celles de la polarographie directe. En outre, la méthode en question se distingue par une meilleure précision et elle permet d'utiliser les microélectrodes solides.

19.3. Maximums polarographiques

Les polarogrammes sont souvent loin d'avoir une allure aussi simple que celle que l'on peut voir dans la figure 63. Des pics nettement prononcés, appelés *maximums polarographiques* (fig. 66), sont susceptibles d'apparaître sur ces courbes si l'on ne prend pas soin d'éviter ce phénomène. En déformant le contour de la vague et en

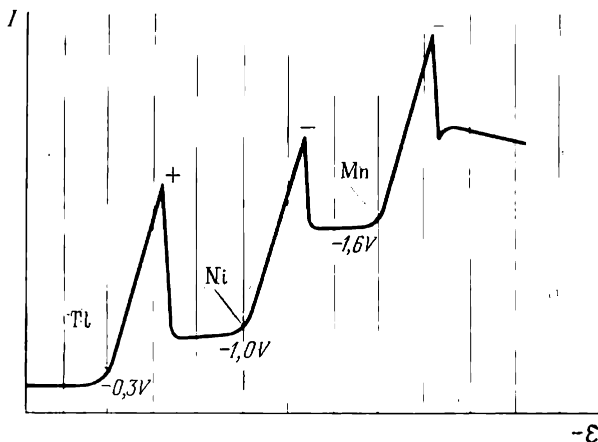


Fig. 66. Maximums polarographiques observés lors du dégagement du thallium, du nickel et du manganèse

compliquant la détermination des hauteurs des courants de diffusion sur le graphique, les maximums polarographiques entravent les opérations analytiques.

Heyrovský explique l'apparition des maximums par des phénomènes d'adsorption pure. Il a remarqué que les maximums sont généralement absents au voisinage immédiat du potentiel de surface non chargée et a proposé de distinguer les *maximums positifs* et les *maximums négatifs*, selon qu'ils apparaissent sur la branche ascendante ou la branche descendante de la courbe électrocapillaire.

On est parvenu à donner l'interprétation la plus complète de la nature des maximums polarographiques de ce genre, appelés *maximums de la première espèce*, en s'inspirant des concepts formulés par Froumkine, Brouns, Iofa et leurs collaborateurs (1934-1939). Selon eux, l'amplification de l'intensité du courant de diffusion au-delà

de sa valeur normale est due à une agitation énergique supplémentaire de la solution au voisinage de la surface de la goutte de mercure. Cette agitation supplémentaire de la solution est le résultat des courants qui prennent naissance au sein du mercure du fait que la polarisation manque d'uniformité, et font ainsi apparaître une différence entre les valeurs de la tension superficielle sur les différentes

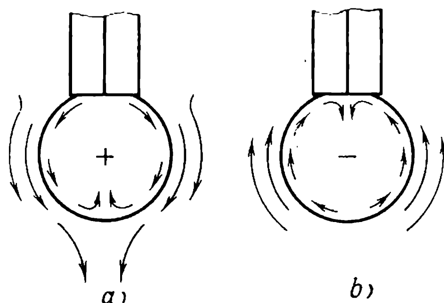


Fig. 67. Courants de liquide survenant dans la goutte et dans la solution adjacente au moment d'apparition de maximums polarographiques positifs (*a*) et négatifs (*b*)

portions de la surface de mercure. L'existence, dans la solution, de courants au voisinage de la goutte de mercure a été mise en évidence par Stackelberg et Antweiler (1938), ainsi que par Krioukova et Kabanov (1939). Le sens du mouvement varie suivant que les maximums sont positifs ou négatifs. Dans le cas des maximums positifs, le mouvement du liquide se fait à partir du sommet de la goutte de mercure vers la base de celle-ci, et pour les maximums négatifs il s'effectue en sens inverse (fig. 67).

L'origine des courants et l'apparition des maximums polarographiques peuvent être expliquées qualitativement de la manière suivante. Du fait que le capillaire exerce un effet d'écran, le sommet de la goutte doit être moins polarisé que sa base. Soit une différence de potentiel entre le sommet et la base de la goutte égale à une certaine quantité $\Delta\varepsilon$ (fig. 68). Si cette d.d.p. est située sur la branche ascendante de la courbe électrocapillaire (ce qui correspond à l'apparition de maximums positifs), elle aura pour valeur la différence entre les valeurs de la tension superficielle $\Delta\sigma$. Etant donné que la tension superficielle au sommet de la goutte est inférieure à celle qui a lieu à sa base, la surface de la base doit avoir une tendance à la contraction, et la surface du sommet, une tendance à l'extension. La conséquence en est que les couches superficielles du mercure commenceront à se déplacer dans le sens indiqué dans la figure 67,*a* et entraîneront les couches adjacentes du liquide. Le déplacement ainsi déclenché aura pour effet l'apport d'une solution neuve au sommet de la goutte

et d'une solution appauvrie à sa base. Il en résultera une accentuation de la d.d.p. déjà existante, et cette augmentation sera d'autant plus considérable que la concentration de la solution est plus faible au voisinage de la goutte, autrement dit son potentiel moyen est plus négatif. La valeur de $\Delta\varepsilon$ ne reste donc pas invariée, elle croît légèrement : $\Delta\varepsilon < \Delta\varepsilon' < \Delta\varepsilon''$. Toutefois (v. fig. 68), en dépit de l'accroissement de $\Delta\varepsilon$ lors de la variation du potentiel dans le sens négatif, la valeur de $\Delta\sigma$ (qui est la cause immédiate du mouvement) se voit

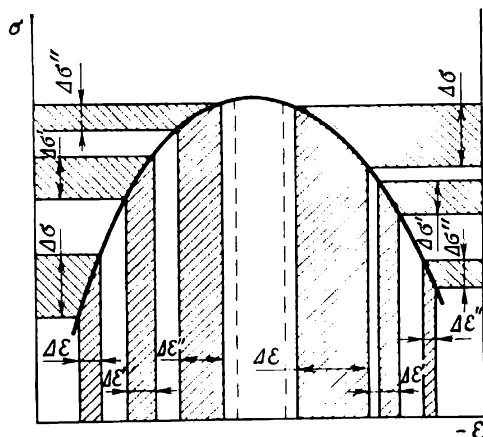


Fig. 68. Relation entre la variation de la différence de potentiel $\Delta\varepsilon$ entre la base et le sommet de la goutte de mercure et la différence correspondante des tensions superficielles $\Delta\sigma$ pour diverses portions de la courbe électrocapillaire

diminuer et, à mesure qu'on s'approche de zéro électrocapillaire, elle devient minime, alors que l'intensité du courant tombe jusqu'à sa valeur normale.

Si un maximum apparaît aux potentiels de la branche descendante de la courbe électrocapillaire (maximums négatifs), une moindre valeur de la tension superficielle correspondra en l'occurrence au potentiel plus négatif de la base de la goutte, par rapport au sommet qui est chargé moins négativement. La surface de la base de la goutte a, de ce fait, une tendance à la dilatation, alors que la surface de son sommet, une tendance à la contraction, ce qui provoque le déplacement du mercure dans le sens indiqué dans la figure 67,*b*. Dans ce cas, au contraire, c'est la base de la goutte qui sera baignée par de la solution neuve, alors que son sommet sera baigné par une solution moins riche en substance à réduire, la conséquence en étant que la polarisation deviendra plus uniforme. L'effet niveleur croît avec la diminution de la concentration de la solution au voisinage de la goutte, c.-à-d. que $\Delta\varepsilon$ décroît au fur et à mesure du déplacement du poten-

tiel dans le sens négatif, ce qui entraîne une suppression progressive du maximum négatif (v. fig. 68). Une autre cause de la disparition du maximum négatif réside dans l'accroissement de la charge à la surface de mercure au fur et à mesure qu'on s'éloigne de zéro électrocapillaire. C'est ce qui doit entraver la mobilité des couches de mercure superficielles et partant l'intensité du mouvement de la solution.

Pour supprimer les maximums polarographiques et obtenir des polarogrammes normaux, on introduit dans les solutions à analyser des corps tensio-actifs variés. Les corps tensio-actifs de type moléculaire, telle la gélatine, ainsi que divers colorants, se montrent

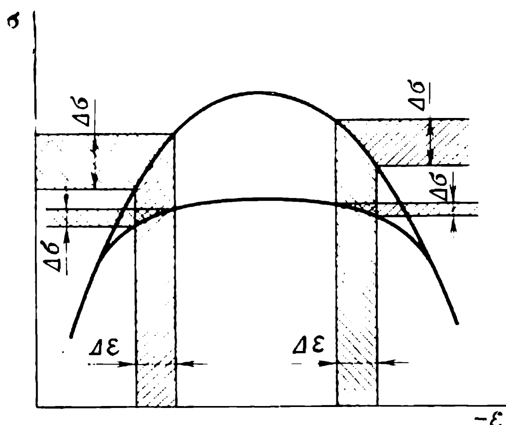


Fig. 69. Schéma illustrant la suppression du maximum polarographique par introduction dans la solution d'un corps moléculaire tensio-actif

les suppresseurs les plus efficaces. Le mécanisme d'action des substance de ce genre peut être expliqué à l'aide de courbes électrocapillaires (fig. 69). En présence de corps tensio-actifs de type moléculaire, la tension superficielle reste pratiquement invariée dans un large intervalle de potentiels. Dans ce cas, $\Delta\sigma$ se trouve voisine de zéro et n'est plus en mesure d'assurer un mouvement tangentiel énergique des couches superficielles de mercure. Le pouvoir de supprimer les maximums polarographiques se trouve, pour un corps tensio-actif donné, en rapport direct avec la concentration de celui-ci dans la solution. Ces résultats ont permis de mettre au point une méthode sensible de dosage des corps tensio-actifs et ont, par là, étendu le domaine d'applications de la polarographie. L'étude des maximums polarographiques en revêt donc une importance encore plus grande.

Les mouvements tangentiels de la cathode liquide, résultant d'une polarisation non uniforme de cette dernière, jouent un rôle important, non seulement dans la pratique de la polarographie, mais aussi dans l'électrochimie préparative et industrielle. C'est ainsi que sur cette

base on a mis au point des modèles de cellules électrolytiques de laboratoire, d'une conception inédite, assurant une intensification du processus d'électrosynthèse et une évacuation automatique des produits de la synthèse à partir de la zone réactionnelle. On a également mis en évidence que l'intensité des mouvements tangentiels est susceptible de s'accentuer sensiblement lors de la formation d'amalgames dilués et quand une composition non homogène de l'électrode liquide s'ajoute à une polarisation non uniforme de cette électrode. Une telle accentuation du mouvement tangentiel exerce une influence considérable sur les conditions de réalisation de l électrolyse aux électrodes à amalgame, lorsqu'il s'agit de solutions de chlorures ou d'alcalis.

Le processus même de formation d'une goutte de mercure est lui aussi de nature à provoquer l'apparition de courants dans sa couche superficielle (fig. 70). Ces courants sont susceptibles d'entraîner le liquide adjacent à la goutte et augmenter l'intensité du courant limite. L'intensification du courant observée dans ce cas a été étudiée par Krioukova et, sur sa proposition, a reçu le nom de *maximum de seconde espèce*. Les maximums de seconde espèce, à la différence des maximums polarographiques classiques ou maximums de première espèce, se manifestent avec le plus de netteté dans la zone des poteniels voisins de zéro électrocapillaire. La charge est en l'occurrence faible et ne gêne pas le mouvement des couches de mercure superficielles.

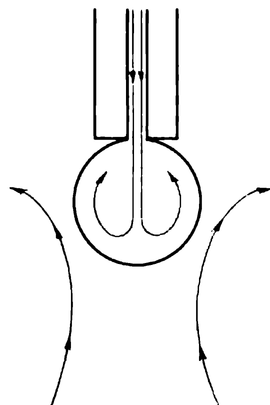


Fig. 70. Courants de liquide survenant à l'intérieur de la goutte lors de la formation de celle-ci

L'existence des maximums de seconde espèce a été mise à profit pour l'élaboration d'une méthode d'analyse polarographique basée sur l'adsorption. Ils assurent une meilleure reproductibilité des résultats et une plus grande sensibilité de la méthode que les maximums de première espèce. C'est ainsi que la présence, dans la solution, d'alcool *n*-octylique (dans une concentration allant jusqu'à $6 \cdot 10^{-6}$ mole/l) n'a pas d'effets sur la hauteur du maximum de première espèce, observé lors de la réduction de l'oxygène. En même temps, la hauteur du maximum de seconde espèce dû à l'oxygène diminue de moitié dans le cas où la solution ne contient que $3 \cdot 10^{-6}$ mole/l de cet alcool.

Ces dernières années, on a établi que pour étudier quantitativement les phénomènes d'adsorption, on peut pratiquer efficacement la mesure de l'intensité du courant sur une goutte croissante individuelle, au lieu de recourir aux polarogrammes avec leurs maximums.

L'allure de la courbe représentant l'intensité du courant en fonction du temps au cours de la mise en forme d'une goutte varie sensiblement si la solution contient un corps tensio-actif quelconque. En outre, l'importance de l'écart à l'allure normale de la courbe est en rapport avec la concentration de ce corps, et la relation ainsi apparue est soumise à un certain principe (fig. 71).

Il y a lieu de noter que les substances organiques utilisées pour supprimer les maximums de première espèce sont elles-mêmes susceptibles de provoquer l'apparition de maximums sur la courbe polarographique (Doss, Satyanarayana et autres). C'est ainsi que dans

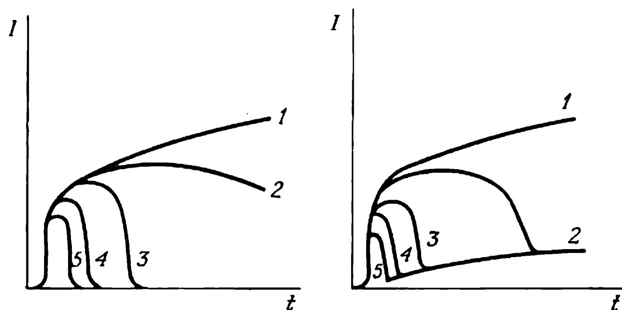


Fig. 71. Influence des corps tensio-actifs sur le caractère de la variation de l'intensité du courant au cours de la croissance d'une goutte de mercure isolée :
1 — sans additifs; 2 à 5 — en présence de quantités croissantes de deux corps tensio-actifs différents

les solutions diluées de camphre on observe l'apparition de maximums aux environs du potentiel de surface non chargée. Avec l'augmentation de la concentration du camphre, le courant du maximum croît, alors que le maximum lui-même englobe un domaine plus étendu des potentiels. Avec toute nouvelle augmentation de la concentration, le courant au point du maximum baisse et, dès que la saturation superficielle est atteinte, on voit apparaître deux maximums au lieu du maximum disparu. Ces deux nouveaux maximums sont situés aux potentiels positifs et négatifs d'adsorption du camphre, c.-à-d. là où le degré de recouvrement varie de l'unité à zéro. Ces maximums ont reçu le nom de *maximums de troisième espèce.*

19.4. Évolution ultérieure de la polarographie

La polarographie a pour but l'augmentation de la sensibilité et de la précision de la méthode, de même que l'extension de ses possibilités. Une des variantes de la polarographie à sensibilité accrue est représentée par la *méthode polarographique différentielle.* Cette méthode consiste à employer, au lieu des courbes représentant le

courant en fonction du potentiel, les courbes dérivées $\frac{dI}{d\varepsilon}$ — ε. Ces courbes différentielles peuvent être obtenues par deux procédés. L'un de ces procédés consiste à utiliser deux électrodes à goutte identiques, plongées dans une même solution, mais sur l'une d'elles on établit une tension inférieure de quelques millivolts à celle que l'on établit sur l'autre. Le second procédé consiste d'opérer, comme d'habitude, avec un seul capillaire, mais en recourant à des montages électroniques spéciaux de différenciation. La confrontation d'un polarogramme ordinaire avec un polarogramme différentiel est montrée sur la figure 72. On effectue les identifications et les dosages à

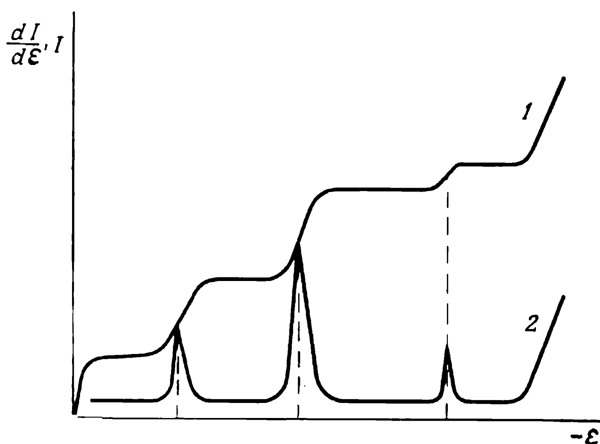


Fig. 72. Confrontation des courbes provenant de la polarographie classique (*1*) et de la polarographie différentielle (*2*)

l'aide des polarogrammes différentiels en mesurant les potentiels et les hauteurs des pics. L'avantage des polarogrammes de ce genre réside dans la possibilité de doser les métaux moins nobles présents comme impuretés dans un excès d'ions des métaux plus nobles. La polarographie classique ne peut résoudre ce problème.

Les possibilités techniques de la polarographie se sont notablement étendues dès que l'on a commencé à utiliser les *oscillographes cathodiques* en vue d'enregistrer la variation du potentiel et de l'intensité du courant avec le temps. Dans la variante la plus utilisée de cette *polarographie oscillographique* on établit aux bornes de la cellule une tension alternative et on construit la courbe représentant le potentiel en fonction du temps, courbe comportant la portion cathodique et la portion anodique. Pour des fréquences de l'ordre de 50 Hz la courbe de l'électrolyte-support prend l'aspect d'une sinusoïde (fig. 73, *a*). Lorsque la solution contient des substances électrochimiquement actives à l'électrode de mercure, on voit apparaître, sur la

branche ascendante et la branche descendante de la courbe représentant le potentiel en fonction du temps, des retards correspondant à leur réduction et leur oxydation respectivement. Si ces phénomènes se déroulent d'une façon réversible, les retards sont observés à un potentiel à peu près semblable (fig. 73, *b*) ; et si, au contraire, ils se déroulent d'une façon irréversible, les potentiels de réduction et d'oxydation se trouvent différents (fig. 73, *c*). En cas d'augmentation de fréquence, par exemple jusqu'à 10^5 Hz, les dents sur les courbes représentant le potentiel en fonction du temps s'allongent en lignes pour donner un spectre oscillopolarographique. Chaque bande de ce spectre correspond à la réduction d'une substance déterminée (la

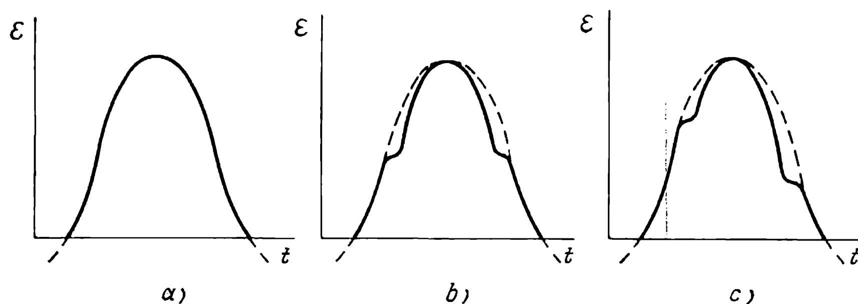


Fig. 73. Courbes représentatives de relation entre le potentiel et le temps pour la polarographie oscillographique :

a — courbe de l'électrolyte-support ; *b* — courbe obtenue en présence d'un corps dont la réduction et l'oxydation se déroulent d'une façon réversible ; *c* —courbe obtenue en présence d'un corps dont la réduction et l'oxydation se déroulent d'une façon irréversible

partie anodique de la sinusoïde est généralement exclue du spectre). Le spectre oscillopolarographique permet donc d'identifier les constituants d'une solution. Lorsqu'il s'agit d'un dosage, il est nécessaire de recourir à des courbes oscillopolarographiques dérivées, de préférence les courbes $\frac{d\varepsilon}{dt} - \varepsilon$ dont l'allure est représentée par la figure 74. Chaque minimum de l'oscillopolarogramme correspond au potentiel de demi-vague d'une espèce ionique déterminée et sa hauteur est proportionnelle à la concentration de cet ion. Sur la partie cathodique de l'oscillopolarogramme on peut voir les dents dues au plomb et au cadmium ; l'indium dans ces conditions ne donne aucune dent. Sur la partie anodique de la courbe on trouve déjà trois dents dont la dernière se rapporte à l'indium qui s'oxyde à un potentiel plus haut que le cadmium. La réalisation combinée des oscillopolarogrammes cathodiques et anodiques étend les possibilités de cette méthode par rapport à la polarographie classique.

De nouvelles perspectives s'ouvrent devant la polarographie grâce à l'étude de polarographes en courant alternatif, de polaro-

graphes à impulsions et de polarographes à hautes fréquences, dont la mise en œuvre permet de résoudre les problèmes les plus variés, des problèmes purement analytiques (où ils garantissent une grande sensibilité sélective) jusqu'aux problèmes cinétiques (détermination

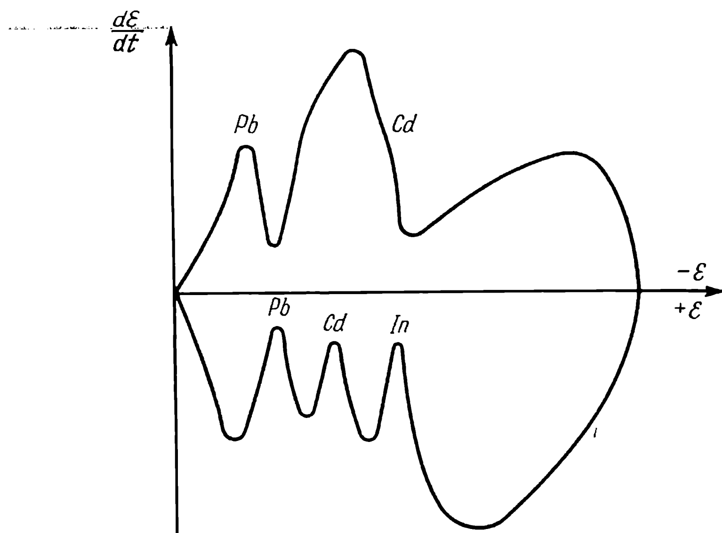


Fig. 74. Courbes dérivées obtenues dans la polarographie oscillographique

des paramètres cinétiques fondamentaux des réactions aux électrodes et établissement de leurs mécanismes). Il faut souligner que les progrès de la polarographie à hautes fréquences, dus aux travaux de Barker et autres, sont devenus possibles grâce à la découverte par Doss et Agarval de l'effet rédoxycinétique ou, comme on l'appelle habituellement aujourd'hui, du *phénomène de redressement de Faraday*.

PARTIE VI

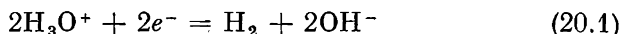
CINÉTIQUE DE QUELQUES PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES

CHAPITRE XX

CINÉTIQUE DU DÉGAGEMENT ÉLECTROLYTIQUE D'HYDROGÈNE

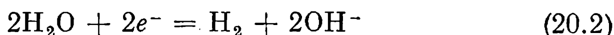
20.1. Caractéristiques générales du processus

Le dégagement électrolytique d'hydrogène à partir des solutions acides et basiques se produit par différentes voies. Dans les solutions acides la source d'hydrogène est constituée par les ions hydroxonium dont la décharge à la cathode donne naissance à l'hydrogène gazeux :



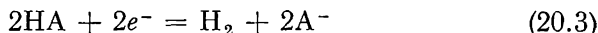
$$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2OH^- \qquad (20.1)$$

On suppose que dans les solutions basiques il y a fixation directe d'électrons sur les molécules d'eau et ensuite dissociation de ces dernières en hydrogène et ions oxhydrile



$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \qquad (20.2)$$

On considère que la réaction (20.2) peut aussi intervenir dans les solutions acides mais aux densités de courant élevées. Dans certains cas, les milieux acides dégagent de l'hydrogène provenant directement des molécules de l'acide :



$$2HA + 2e^- = H_2 + 2A^- \qquad (20.3)$$

Tel est le cas du dégagement d'hydrogène par les solutions aqueuses d'acide carbonique au contact d'une cathode de mercure.

Les acides organiques faibles B sont capables de catalyser le dégagement d'hydrogène à la cathode, en formant avec les ions hydrogène les particules positivement chargées BH^+_{ads} adsorbées par l'électrode :



$$B + H_3O^+ = BH^+_{ads} + H_2O \qquad (20.4)$$

Ces particules se déchargent



$$BH^+_{ads} + e^- = BH_{ads} \qquad (20.5)$$

avec décomposition ultérieure des complexes instables BH en hydrogène et base de départ :



$$BH_{ads} = B + \frac{1}{2} H_2 \qquad (20.6)$$

L'accélération du dégagement d'hydrogène est vraisemblement due au fait que l'énergie d'activation est, dans le cas de la réaction à plusieurs stades (20.4) à (20.6), inférieure à celle de la décharge directe des ions hydrogène suivant l'équation (20.1). En milieux neutres, notamment dans les solutions de sels, l'hydrogène peut se dégager aussi bien d'après le schéma (20.1) que selon le schéma (20.2). La prédominance d'un mécanisme ou de l'autre dépend du pH de la solution et de la nature du sel. Ces dernières années, on a obtenu des données expérimentales confirmant l'existence d'un mécanisme de *dégagement secondaire d'hydrogène*. (La théorie du dégagement secondaire d'hydrogène régnait sans partage à l'aube de l'évolution de la science électrochimique mais a été rejetée plus tard.) Selon cette théorie, l'acte primaire consiste dans la décharge des ions métal alcalin M^+, fournissant le métal correspondant ou son alliage avec le matériau de la cathode :



$$M^+ + e^- = [M] \qquad (20.7)$$

Le dégagement d'hydrogène résulte de l'interaction ultérieure du métal alcalin (son alliage ou son amalgame) avec les particules de solvant :



$$[M] + H_2O = \frac{1}{2} H_2 + MOH \qquad (20.8)$$

Le dégagement d'hydrogène d'après le schéma (20.7) à (20.8) est le plus probable pour l'électrolyse des solutions basiques ou des solutions concentrées de sels des métaux alcalins et au contact des cathodes à surtension d'hydrogène élevée (mercure, plomb, etc.). Quelques faits expérimentaux, obtenus lors de l'étude des phénomènes d'électroréduction des composés organiques, témoignent de la pénétration des métaux alcalins dans les cathodes de plomb et de cadmium. Pour les métaux à basse surtension d'hydrogène, un dégagement secondaire d'hydrogène paraît moins probable. Pourtant, certains chercheurs croient que même dans le cas de la formation d'hydrogène au contact des cathodes de platine, l'ensemble des données expérimentales trouve sa meilleure interprétation dans le schéma (20.7) à (20.8).

Les réactions (20.1), (20.2) et (20.3), récrites dans un ordre de succession inverse, traduisent le déroulement de la dissolution anodique de l'hydrogène gazeux, qui fournit l'eau, les ions oxhydrile ou les molécules d'acide.

Le dégagement d'hydrogène au contact de la cathode se produit à un potentiel ε plus négatif que le potentiel réversible ε_H corres-

pondant au pH de la solution considérée:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -b^0\text{pH}. \tag{20.9}$$

Dans la plupart des cas, la différence entre le potentiel d'une électrode traversée par le courant, potentiel mesuré au cours du dégagement d'hydrogène, et le potentiel d'une électrode à hydrogène en équilibre, dans les mêmes conditions,

$$\varepsilon - \varepsilon_{\text{H}}$$

s'identifie à la polarisation d'activation, car la polarisation de concentration est en l'occurrence faible et peut être négligée. Le fait que les restrictions dues à la diffusion jouent un rôle négligeable dans la cinétique du dégagement cathodique d'hydrogène à partir des solutions acides devient compréhensible si l'on prend en considération que la mobilité des ions hydrogène est nettement supérieure à celle de tous les autres ions. Lors du dégagement d'hydrogène à partir des solutions basiques, la polarisation de concentration doit être faible, en raison d'une très haute concentration des particules à décharger (molécules d'eau). Il s'ensuit que la quantité

$$\varepsilon - \varepsilon_{\text{H}} = \eta_{\text{H}}, \tag{20.10}$$

que l'on appelle *surtension d'hydrogène*, peut être considérée comme une mesure directe de l'irréversibilité de la réaction électrochimique de formation d'hydrogène proprement dite. L'importance de la surtension d'hydrogène et le caractère des relations entre cette dernière et divers facteurs doivent donc être en rapport étroit avec la nature du dégagement cathodique d'hydrogène.

L'étude de la surtension d'hydrogène permet de mettre en lumière le mécanisme de cette réaction et elle revêt un grand intérêt du point de vue théorique. Les principes ainsi établis peuvent aussi être en partie étendus à d'autres phénomènes relevant de la cinétique électrochimique, ce qui met singulièrement en valeur la signification théorique des travaux traitant de la surtension d'hydrogène. L'étude de la surtension d'hydrogène a également une grande importance pratique, car l'électrochimie industrielle moderne est avant tout l'électrochimie des solutions aqueuses, et les processus de dissociation électrolytique de l'eau peuvent se superposer aux réactions cathodiques et anodiques de toutes sortes. La surtension d'hydrogène constitue une part considérable de la tension qui s'établit aux bornes des cellules où s'opère une électrolyse de l'eau et des solutions de chlorures. Lorsqu'on connaît la nature de la surtension d'hydrogène, on est en mesure de la réduire et, par conséquent, de diminuer la consommation d'énergie électrique et d'améliorer les réalisations économiques de ces opérations. Dans d'autres cas (isolement électrolytique des métaux, réduction cathodique des corps minéraux et orga-

niques, utilisation des sources chimiques de courant électrique), la connaissance de la nature de la surtension d'hydrogène permet de fournir une solution heureuse au problème inverse, c.-à-d. la détermination de moyens rationnels pour augmenter la surtension d'hydrogène. Tous ces facteurs font que l'étude du dégagement d'hydrogène et de la nature de la surtension d'hydrogène a toujours attiré l'attention des électrochimistes.

20.2. Dépendance de la surtension d'hydrogène par rapport à la densité de courant et à la matière de l'électrode

Lorsqu'il s'agit du dégagement d'hydrogène à partir des solutions d'acides minéraux et de bases ainsi qu'à partir des solutions aqueuses des sels qui ne dissocient pas en ions tensio-actifs, la relation entre la surtension et la densité de courant est traduite par la courbe

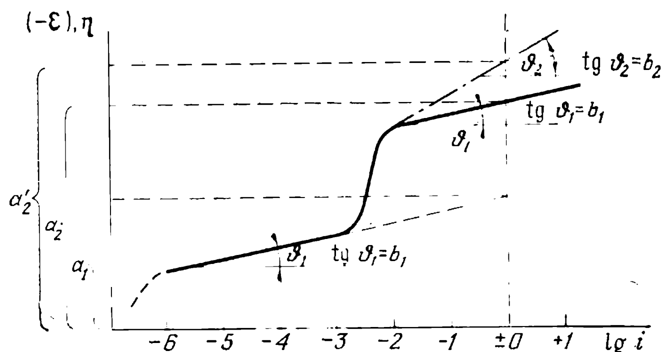


Fig. 75. Relation entre le potentiel d'électrode (polarisation d'électrode) et la densité de courant pour le dégagement d'hydrogène au contact de certains métaux

de la figure 57 et celle de la figure 75. Dans le domaine des faibles écarts au potentiel d'équilibre on observe une relation linéaire entre la surtension et la densité de courant :

$$\eta = Ri. \qquad (20.11)$$

Au fur et à mesure de l'éloignement du potentiel d'équilibre (accroissement de la densité de courant), la relation linéaire se transforme en relation semi-logarithmique (équation de Tafel) :

$$\eta = a + b \lg i. \qquad (20.12)$$

Pour certains métaux, tel le mercure, cette relation semi-logarithmique, avec des valeurs constantes de a et de b, reste valable jusqu'aux densités de courant les plus élevées parmi celles qui ont été utilisées (v. fig. 57).

31–0232

Pour d'autres métaux, dont le plomb et le platine, on observe, dans un certain domaine des densités de courant, le passage à une nouvelle droite semi-logarithmique avec une valeur modifiée de *a* et avec la même valeur (cas du plomb) ou une valeur différente (cas du platine) de *b* (v. fig. 75).

Il ressort du *Tableau 44* que la valeur de *a* varie dans de larges limites dans le cas d'un changement de la nature du métal formant cathode: de —0,1 V pour le platine à —1,5 V pour le plomb. Outre la matière de l'électrode, la valeur de *a* est influencée par l'état de surface de celle-ci. La constante *a* décroît en cas de désagrégation de la surface et lorsqu'on la débarrasse des oxydes superficiels. La valeur de *b* varie dans des limites moins étendues — de 0,03 à 0,12 — sauf rares exceptions où elle est supérieure à 0,12 (cas des métaux techniques et oxydés). Les valeurs faibles de *b* sont caractéristiques des métaux ayant la surtension la plus basse (la valeur de *a* est minimale), comme c'est le cas du platine, du palladium. Pour de nombreux métaux, y compris pour tous les métaux à surtension élevée, la valeur de *b* se situe aux environs de 0,12.

Tableau 44

Valeurs des constantes *a* et *b* figurant dans la formule de Tafel pour le dégagement cathodique d'hydrogène au contact de divers métaux, à $t = 20 \pm 2$ °C

Métal	Solutions acides		Solutions basiques		Métal	Solutions acides		Solutions basiques	
	a	*b*	*a*	*b*		*a*	*b*	*a*	*b*
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12	Mo	0,66	0,08	0,67	0,14
Al	1,00	0,10	0,64	0,14	Nb	0,8	0,10	—	—
Au	0,40	0,12	—	—	Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Be	1,08	0,12	—	—	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Bi	0,84	0,12	—	—	Pd	0,24	0,03	0,53	0,13
Cd	1,40	0,12	1,05	0,16	Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Sb	1,00	0,11	—	—
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Ti	0,82	0,14	0,83	0,14
Ge	0,97	0,12	—	—	Tl	1,55	0,14	—	—
Hg	1,41	0,114	1,54	0,11	W	0,43	0,10	—	—
Mn	0,8	0,10	0,90	0,12	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12

Les mesures opérées sur les monocristaux de divers métaux (cuivre, bismuth, chrome, cadmium, nickel, étain et plomb) ont montré que la surtension d'hydrogène dépend dans une large mesure de l'indice de la face du monocristal sur laquelle l'hydrogène se dégage cathodiquement. Pour cette raison, les valeurs de la surtension d'hydrogène trouvées pour les cathodes solides à structure polycristalline

ne sont que des valeurs moyennes. Elles sont susceptibles de varier suivant le pourcentage de la remontée à la surface de telle ou telle face cristalline.

On a entrepris de nombreuses tentatives visant à établir un rapport entre la valeur de la surtension d'hydrogène sur un métal donné et une autre caractéristique physique quelconque de ce métal : son activité catalytique par rapport à la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène libres, la chaleur de fusion du métal ou sa chaleur de vaporisation, le travail d'extraction électronique, la distance interatomique minimale dans le réseau cristallin, le coefficient de compressibilité, etc. Les résultats des recherches ont permis de constater notamment qu'avec l'élévation de la température de fusion, la surtension d'hydrogène diminuait ; toutefois, on ne saurait considérer cette constatation comme une règle, si approchée soit-elle. Bonhoeffer a établi (1924) : plus l'activité catalytique du métal par rapport à la réaction de recombinaison de l'hydrogène atomique est forte, plus la surtension d'hydrogène sur ce métal est faible:

activité catalytique →

Pb, Sn, Zn, Cu, Ag, Fe, Ni, W, Pd, Pt

← surtension d'hydrogène

c.-à-d. que ces grandeurs varient, dans une série des métaux, dans les sens inverses. Kobozev (1947) et Bockris (1951) ont établi une relation entre le travail d'extraction électronique et la surtension d'hydrogène. En confrontant la surtension d'hydrogène avec la distance minimale entre atomes dans les métaux, Khomoutov a trouvé (1950) que la surtension minimale est observée chez les métaux ayant une distance interatomique voisine de 2,7 Å ; lorsque celle-ci s'accroît ou décroît, la surtension croît régulièrement. Dans ses travaux ultérieurs, il a fait remarquer que la distance interatomique pour laquelle la surtension devient minimale est voisine du diamètre de la molécule d'eau et il a proposé une méthode de simulation pour calculer le coefficient b dans la formule de Tafel.

Lorenz a découvert (1950) la relation suivante entre la constante a et la compressibilité électronique $\varkappa$:

$$a = 2 - \frac{1}{\sqrt{\varkappa 10^6}} \qquad (20.13)$$

20.3. Influence exercée par la nature et la composition de la solution sur la surtension d'hydrogène

La plupart des recherches sur la surtension d'hydrogène avaient pour objet les solutions aqueuses. En même temps, on a aussi obtenu pour le mercure (et, avec moins de précision, pour certains autres métaux) des données relatives à des solutions non aqueuses d'acides.

La surtension d'hydrogène sur le mercure, lors du dégagement d'hydrogène à partir d'une solution de chlorure d'hydrogène dans les alcools éthylique et méthylique, est inférieure à celle que l'on observe pour les solutions aqueuses. Quand il s'agit de solvants mixtes, les données ne sont pas tout à fait univoques. Pour les métaux à faible surtension, la nature du solvant joue un rôle moins important. Le caractère de la variation de surtension avec le changement de solvant n'est pas établi avec précision, bien qu'on relève dans la littérature des faits témoignant qu'en ce qui concerne le cuivre et le nickel, elle est plus grande dans les solutions alcooliques que dans les solutions aqueuses.

L'influence qu'exerce le pH de la solution sur la surtension d'hydrogène est étudiée le plus en détail en ce qui concerne les cathodes de mercure. On a établi que dans les solutions d'acides purs et dans le domaine de concentration allant jusqu'à 0,1 Eq-g/l la surtension d'hydrogène n'était pas fonction du pH. Aux concentrations plus fortes, la surtension dépend du pH, en décroissant avec l'augmentation de la teneur en acide, le rapport $\Delta\eta/\Delta pH$ étant d'environ $60 \cdot 10^{-3}$ V. Si les solutions contiennent, outre l'acide, un excès d'électrolyte indifférent, on observera une variation similaire de la surtension en fonction du pH pour les concentrations de l'acide inférieures à 0,1 à 1 Eq-g/l. Dans le domaine basique, pour les solutions de bases organiques du type NR_4OH dans lesquelles le processus cathodique n'est pas compliqué par le dégagement de métal alcalin, la surtension d'hydrogène diminue avec l'accroissement de la concentration de la base (pour $c_{OH^-} > 0{,}1$ Eq-g/l). En cas de présence en excès d'un électrolyte indifférent, une telle allure de la variation de surtension avec le pH est également observée pour les solutions diluées de bases organiques. Le caractère de la relation entre la surtension d'hydrogène et le pH, correspondant à ces conditions, est illustré par la figure 76. Le maximum de surtension d'hydrogène correspond donc aux solutions neutres et la surtension décroît de façon linéaire à mesure de l'éloignement du pH des deux côtés du point neutre. Dans les solutions concentrées d'acides et de bases, la corrélation entre la surtension d'hydrogène et la composition de la solution devient plus complexe. Pour le nickel, l'existence d'une relation entre la surtension et le pH de l'électrolyte a été mise en évidence dans les solutions d'acides purs d'une concentration inférieure à 0,1 Eq-g/l. Toutefois, à la différence du mercure, la surtension varie peu en l'occurrence en fonction du pH et l'allure de la variation n'est pas linéaire. Lorsqu'il s'agit du plomb et du platine, la surtension ne dépend presque pas du pH de la solution.

La surtension d'hydrogène se montre très sensible à la présence de matières étrangères dans l'électrolyte. Les additions de sels aux solutions diluées d'acides augmentent la surtension d'hydrogène au contact du mercure, de sorte qu'un accroissement de 10 fois de la

concentration d'un électrolyte mono-monovalent (à constance de pH) entraîne une augmentation de η d'environ 55 à $58 \cdot 10^{-3}$ V. L'addition d'un électrolyte fournissant un cation polyvalent exerce une action plus forte que l'addition d'une même quantité d'un sel mono-monovalent. Les composés à anions tensio-actifs exercent la plus forte influence sur la surtension d'hydrogène au contact du mercure dans le domaine des faibles densités de courant, en réduisant la surtension de quelques dixièmes de volt. Par contre, les cations tensio-actifs augmentent la surtension d'hydrogène au contact du mercure dans un large intervalle de densité de courant. Les corps moléculaires tensio-actifs tantôt augmentent, tantôt diminuent η_H au

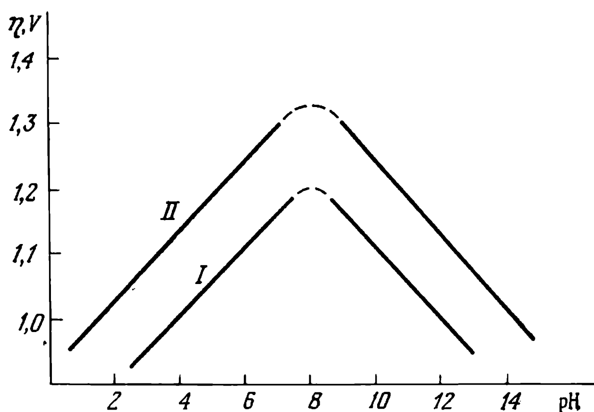


Fig. 76. Relation entre la surtension et le pH de la solution lors du dégagement d'hydrogène, pour deux densités de courant différentes, dans les conditions où le facteur perturbateur qu'est la décharge des ions métal alcalin n'a pas lieu

contact du mercure, suivant la nature de ces corps. L'effet produit par l'addition de ces derniers diminue avec l'accroissement de la densité de courant pour disparaître tout à fait aux densités élevées. La surtension d'hydrogène au contact du platine, du fer et du nickel varie également à la suite de l'introduction de corps tensio-actifs: elle augmente. Le caractère de l'influence exercée par les corps tensio-actifs sur la valeur de la tension d'hydrogène est, dans le cas de ces métaux aussi, fonction du potentiel d'électrode. S'il s'agit du fer, au contact duquel la surtension d'hydrogène manifeste une faible dépendance vis-à-vis du pH en milieux acides, la présence en solution de cations tensio-actifs non seulement augmente la surtension mais encore modifie le caractère de la relation entre η_H et le pH.

L'introduction dans la solution de substances réductibles diminue le plus souvent la surtension d'hydrogène, l'intensité du courant restant inchangée, bien qu'on connaisse des cas contraires.

20.4. Influence de la température et de certains autres facteurs sur la surtension d'hydrogène

La surtension d'hydrogène décroît avec l'élévation de température, le coefficient de température étant fonction de la nature du métal et de la densité de courant. L'allure de la variation de surtension

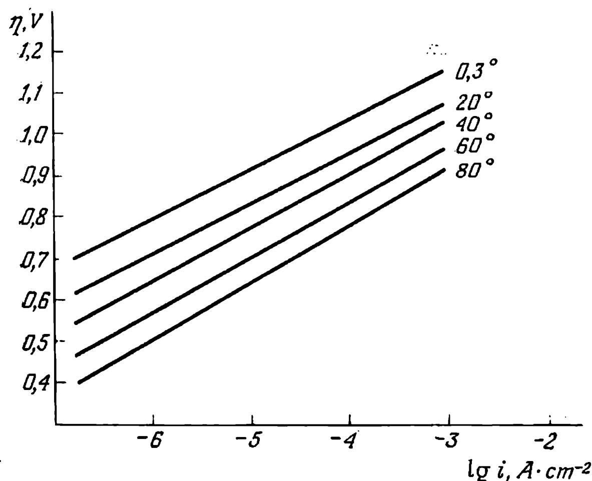


Fig 77. Influence de la température sur l'allure des droites η-lg *i* lors du dégagement d'hydrogène au contact du mercure

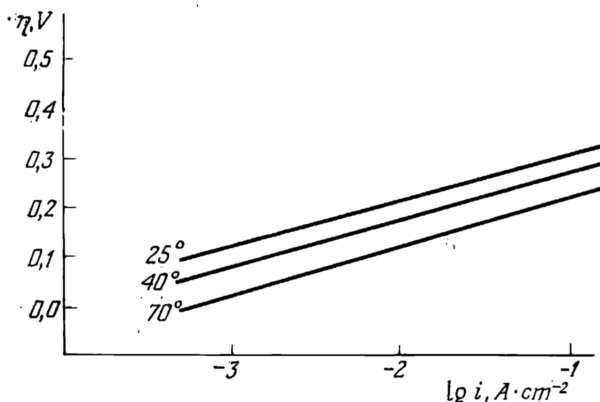


Fig. 78. Influence de la température sur l'allure des droites η-lg *i* lors du dégagement d'hydrogène au contact du tungstène

en fonction de la température, pour une densité de courant donnée, traduit les variations correspondantes des constantes *a* et *b* figurant dans l'équation de Tafel (fig. 77 et 78). Etant donné que la constante *b* augmente et que la constante *a* décroît avec l'élévation de tempé-

rature, l'influence de la température doit être plus importante dans le domaine de basses densités de courant. Le coefficient de température de surtension, autrement dit la valeur de $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_i$, se chiffre en moyenne à 1 à $4\cdot10^{-3}$ V/degré, la limite inférieure se rapportant aux métaux à faible surtension, et la limite supérieure, aux métaux à haute surtension. Si l'on admet que la relation semi-logarithmique demeure intacte jusqu'à de fortes densités de courant, il s'ensuit qu'à partir d'une certaine valeur de la densité de courant on peut s'attendre à l'intersection des droites semi-logarithmiques et au changement de signe du coefficient de température de surtension.

Pour une surtension donnée, la relation entre la vitesse du dégagement d'hydrogène et la température est traduite par l'équation (17.5). L'énergie d'activation pour la réaction de dégagement d'hydrogène, énergie calculée d'après cette équation, dépend de la surtension d'hydrogène. Avec l'augmentation de cette dernière, l'énergie d'activation décroît, en première approximation, de façon linéaire. Extrapolées jusqu'à la surtension zéro, les énergies d'activation dépendent de la nature du métal et de la composition de la solution. C'est ainsi que pour le dégagement d'hydrogène à partir des solutions acides ne contenant pas de corps tensio-actifs, l'énergie d'activation du dégagement d'hydrogène au contact du mercure se chiffre à 22 kcal/mole environ, et au contact du tungstène elle est de l'ordre de 16 kcal/mole.

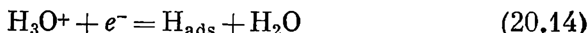
La relation entre la surtension et la pression d'hydrogène est très peu étudiée. Les mesures récentes ont montré que la surtension au contact du mercure et du platine lisse diminue légèrement avec l'élévation de pression.

Lors du dégagement d'hydrogène au contact des métaux de la triade du fer et de la mine du platine, la surtension est influencée par l'ultra-son. La surtension d'hydrogène varie sous l'action du rayonnement lumineux et du flux de corpuscules radioactifs.

20.5. Stades et voies éventuels du dégagement cathodique d'hydrogène

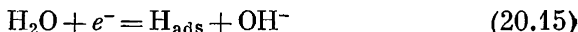
Les équations des réactions (20.1), (20.2) et (20.3) représentent une expression globale du processus de dégagement cathodique d'hydrogène pour de différentes conditions de l'électrolyse. Ce processus comporte plusieurs stades successifs et peut se dérouler par diverses voies, suivant les conditions de l'expérience. Le premier stade qu'est le transfert, vers la surface de l'électrode, des particules servant de source de l'hydrogène qui s'obtient à la cathode, se déroule en l'occurrence sans qu'il y ait de freinages notables. Le stade qui lui succède est celui de décharge des ions hydrogène (ou des

molécules d'eau), fournissant des atomes d'hydrogène adsorbés:



$$H_3O^+ + e^- = H_{ads} + H_2O \qquad (20.14)$$

ou



$$H_2O + e^- = H_{ads} + OH^- \qquad (20.15)$$

La décharge conduit directement, et cela qu'elle se produise en milieu acide ou en milieu basique, à des atomes d'hydrogène adsorbés sur l'électrode *.
Afin que l'électrolyse puisse se dérouler d'une façon stationnaire, il est nécessaire de maintenir constante la concentration superficielle des atomes d'hydrogène, c.-à-d. d'assurer leur évacuation continue de la surface de la cathode. Les atomes d'hydrogène peuvent être éliminés de trois manières qui sont la recombinaison catalytique, la désorption électrochimique et l'émission. L'élimination catalytique des atomes d'hydrogène prévoit leur recombinaison en molécules avec désorption simultanée

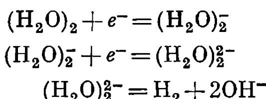


$$H_{ads} + H_{ads} = H_2 \qquad (20.16)$$

le métal de l'électrode faisant office de catalyseur. Kobozev a supposé qu'en raison de la spécificité du processus électrochimique où les atomes d'hydrogène adsorbés sont forcément déposés par le courant électrique en tous points de la cathode (y compris les portions de surface à faible chaleur d'adsorption), il est possible qu'outre les molécules ordinaires on voie apparaître parmi les produits de l'électrolyse des molécules d'hydrogène H_2^* manifestant une excitation

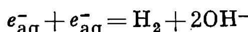
---

* Antropov a émis une hypothèse sur un mécanisme de dégagement électrolytique d'hydrogène à partir des solutions basiques, mécanisme dépourvu du stade de formation de l'hydrogène adsorbé. Ce sont des associations de deux molécules d'eau $(H_2O)_2$ qui subissent la décharge, en gagnant successivement deux électrons:



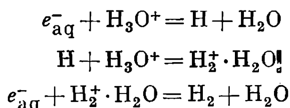
$$(H_2O)_2 + e^- = (H_2O)_2^-$$
$$(H_2O)_2^- + e^- = (H_2O)_2^{2-}$$
$$(H_2O)_2^{2-} = H_2 + 2OH^-$$

Cette réaction est analogue à la recombinaison de deux électrons hydratés:



$$e_{aq}^- + e_{aq}^- = H_2 + 2OH^-$$

Le dégagement d'hydrogène mettant en jeu les électrons hydratés e_{aq}^- et dépourvu de la formation d'adatomes d'hydrogène est aussi en principe possible dans le cas des solutions acides, surtout aux cathodes à surtension élevée et à faible chaleur d'adsorption des atomes d'hydrogène, notamment suivant le schéma



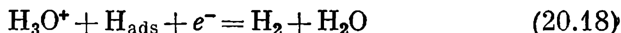
$$e_{aq}^- + H_3O^+ = H + H_2O$$
$$H + H_3O^+ = H_2^+ \cdot H_2O$$
$$e_{aq}^- + H_2^+ \cdot H_2O = H_2 + H_2O$$

vibratoire et possédant un excès d'énergie



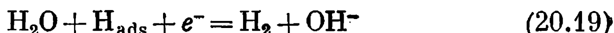
$$H^*_{ads} + H^*_{ads} = H^*_2 \qquad (20.17)$$

Lors de la désorption électrochimique, l'élimination des atomes d'hydrogène à partir de la surface de l'électrode se produit par suite de la décharge des ions hydrogène (ou des molécules d'eau) sur les atomes déjà adsorbés, suivant l'équation



$$H_3O^+ + H_{ads} + e^- = H_2 + H_2O \qquad (20.18)$$

ou



$$H_2O + H_{ads} + e^- = H_2 + OH^- \qquad (20.19)$$

Le mécanisme à émission implique l'évaporation, sous forme d'atomes libres, des atomes d'hydrogène adsorbés par la surface de l'électrode

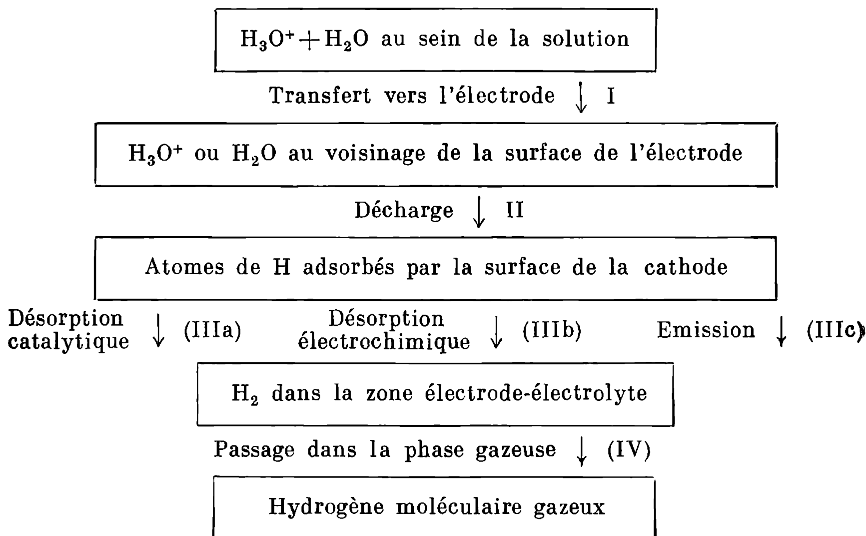


$$H_{ads} = H \qquad (20.20)$$

suivie de la recombinaison en molécules d'hydrogène.

L'hydrogène moléculaire formé à partir des atomes individuels adsorbés d'hydrogène doit être éliminé de l'interface électrode-électrolyte vers la phase gazeuse.

On peut donc représenter le dégagement cathodique d'hydrogène par le schéma ci-après :



N'importe lequel de ces quatre stades peut déterminer la vitesse de formation électrolytique d'hydrogène dans son ensemble et provoquer l'apparition d'une surtension d'hydrogène. Dans le cas con-

sidéré, les freinages dus au transport des substances (stade I) ne jouent aucun rôle appréciable. On trouve cependant dans la littérature des données qui montrent qu'aux densités de courant élevées en milieux acides, à cause d'un lent transport des ions H_3O^+, la réaction de décharge doit être décrite par l'équation (20.2) et non par (20.1).

En cas de dégagement électrochimique d'hydrogène, l'élimination de ses atomes adsorbés peut s'effectuer de plusieurs manières. Si ce stade (stade III dans le schéma précité) est le stade le plus lent, la vitesse du processus dans son ensemble doit être déterminée par celle du mécanisme de désorption le plus efficace parmi les trois indiqués ci-dessus. Une recombinaison lente signifie, par exemple, que la formation catalytique de molécules d'hydrogène se distingue par un freinage plus important que la décharge ou le stade de transport et qu'en même temps elle se produit de beaucoup plus rapidement que la désorption électrochimique ou l'émission des atomes d'hydrogène. Si les constantes de vitesse des stades parallèles ont des valeurs serrées, l'élimination de l'hydrogène peut s'effectuer simultanément de plusieurs façons *.

Pour illustrer les modes éventuels de dégagement d'hydrogène, on a intérêt à envisager plus en détail le cas le plus simple qui exclut la superposition des stades parallèles et ne fait entrer en ligne de compte que le stade le plus lent et le stade d'élimination de l'hydrogène.

Si l'on désigne le stade le plus lent par A et le stade le plus efficace d'élimination de l'hydrogène atomique adsorbé, par B, les combinaisons les plus probables de ces deux stades pourront être représentées par le *Tableau 45*.

Tableau 45

Combinaisons éventuelles des stades déterminant la vitesse (A) et assurant l'allure stationnaire (B) du dégagement cathodique d'hydrogène

Type de mécanisme	Décharge	Recombinaison	Désorption électrochimique	Elimination de l'hydrogène dissous
Volmer-Tafel	A	B		—
Volmer-Heyrovský	A	—	B	—
Tafel-Horiuti	—	AB	—	—
Heyrovský-Horiuti	—	—	AB	—
Diffusion	—	—	—	AB

* Le problème d'élimination de l'hydrogène à partir de la surface de la cathode, problème qui revêt une grande importance pour la compréhension de la nature du dégagement électrochimique d'hydrogène, a fait l'objet d'une discussion entre les écoles de Kobozev et de Froumkine (1940-1956):

Le mécanisme de Volmer-Tafel traduit le cas où la décharge s'effectue lentement et l'élimination des atomes d'hydrogène formés se fait par leur recombinaison. Dans le mécanisme de Volmer-Heyrovský, le stade le plus lent sera toujours la décharge, mais l'élimination des atomes d'hydrogène se fait par leur désorption électrochimique. Dans le mécanisme de Tafel-Horiuti, la recombinaison des atomes d'hydrogène détermine la vitesse du processus dans son ensemble en assurant en même temps l'élimination des atomes d'hydrogène résultant de la décharge qui s'effectue sans freinages. La théorie du mécanisme de Heyrovský-Horiuti est basée sur l'hypothèse que la vitesse est déterminée par le stade de désorption électrochimique qui est en même temps le mode le plus efficace d'élimination de l'hydrogène adsorbé. Le mécanisme à diffusion prévoit que tous les stades s'effectuent plus rapidement que l'élimination de l'hydrogène moléculaire dissous dans la couche d'électrolyte adjacente à la surface de l'électrode. Outre les variantes énumérées, d'autres variantes cinétiques du dégagement cathodique d'hydrogène sont aussi possibles. C'est ainsi qu'il peut arriver que les constantes de vitesse de deux ou plusieurs stades diffèrent peu l'une de l'autre. La conséquence en est qu'avec la modification des conditions dans lesquelles s'opère la réaction, un des mécanismes peut être remplacé par un autre. Il y a plus : avec les conditions constantes et sur une seule et même électrode il peut y avoir, du fait que la surface de cette dernière n'est pas homogène, des portions ayant chacune son mode de dégagement d'hydrogène.

La possibilité de passage d'un mécanisme cinétique à un autre a été envisagée par Hammett (1933) et, sous une forme plus générale, par Lochkarev et Essine (1933), ainsi que par d'autres auteurs.

On parvient à établir le mécanisme réel du dégagement cathodique d'hydrogène en recourant à des recherches expérimentales intégrales et en confrontant les résultats de celles-ci avec les conclusions découlant de la théorie de l'apparition de diverses formes de surtension.

20.5.1. SURTENSION ÉLECTROCHIMIQUE INTERVENANT DANS LE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE

20.5.1.1. Réaction électrochimique sur la surface métallique libre

Si, des deux variantes possibles de décharge des ions hydroxonium ou des molécules d'eau : soit sur la surface libre de la cathode, soit sur les atomes d'hydrogène déjà adsorbés, c'est la première qui est réalisée, on pourra utiliser, pour la décrire, les équations cinétiques (16.80) et (16.81). Il est possible, en supposant que $\Theta_H \neq$ $\neq f(i)$ et que cette quantité est très faible ($\Theta_H \ll 1$), de mettre ces

équations sous la forme suivante:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = Fe^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}} \left(\vec{k} c_{H_3O^+} e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \right) \quad (20.21)$$

pour les solutions d'acides, et

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = Fe^{\frac{\alpha F\zeta}{RT}} \left(\vec{k} c_{H_2O} e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{OH^-} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \right) \quad (20.22)$$

pour les solutions de bases. Si $\varepsilon = \varepsilon_r$, on aura $i = 0$, $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i^0$ et partant on peut écrire, au lieu des équations (20.21) et (20.22),

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i^0_{\text{acide}} e^{\frac{(\alpha-1)F\zeta}{RT}} \left(e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} \right) \quad (20.23)$$

et

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i^0_{\text{base}} e^{\frac{\alpha F\zeta}{RT}} \left(e^{-\frac{\alpha F\zeta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} \right) \quad (20.24)$$

respectivement.

La grandeur i^0_{acide} est trouvée à partir de

$$i^0_{\text{acide}} = F\vec{k} c_{H_3O^+} e^{-\frac{\alpha F\varepsilon_r}{RT}} = F\overleftarrow{k} \Theta_H e^{\frac{(1-\alpha)F\varepsilon_r}{RT}}$$

ou

$$i^0_{\text{acide}} = F\vec{k}' c^{(1-\alpha)}_{H_3O^+} c^{\alpha}_H = F\overleftarrow{k}' c^{(1-\alpha)}_{H_3O^+} c^{\alpha}_H = {}_{st}i^0_{\text{acide}} c^{(1-\alpha)}_{H_3O^+} c^{\alpha}_H, \quad (20.25)$$

étant donné que

$${}_H\varepsilon_r = \varepsilon^0_H + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H_3O^+}}{c_H},$$

et que $\Theta_H = c_H$ et $\varepsilon^0_H = \text{const.}$

La grandeur i^0_{base}, dans les mêmes conditions, est déterminée par l'expression

$$i^0_{\text{base}} = {}_{st}i^0_{\text{base}} c^{\alpha}_{OH^-} c^{\alpha}_H, \quad (20.26)$$

car $c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_e$.

Pour une surtension cathodique considérable, les équations (20.23) et (20.24) se voient simplifier

$$i_{\text{acide}} = \vec{i} = {}_{st}i^0_{\text{acide}} c^{(1-\alpha)}_{H_3O^+} c^{\alpha}_H e^{\frac{(1-\alpha)F\zeta}{RT}} e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} \quad (20.27)$$

et

$$i_{\text{base}} = \vec{i} = {}_{st}i^0_{\text{base}} c^{\alpha}_{OH^-} c^{\alpha}_H e^{\frac{\alpha F\zeta}{RT}} e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}}. \quad (20.28)$$

La prise du logarithme de (20.27) et la résolution de cette équation par rapport à η conduisent à

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln {}_{st}i^0_{\text{acide}} c^{\alpha}_H + \frac{RT}{F} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \ln c_{H_3O^+} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \zeta - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_{\text{acide}}. \quad (20.29)$$

Si l'on passe aux logarithmes décimaux et que l'on remplace le premier terme par une constante a, on aboutit à l'expression

$$\eta = a + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\cdot\frac{1-\alpha}{\alpha}\lg c_{H_3O^+} - \frac{1-\alpha}{\alpha}\zeta - 2{,}3\,\frac{RT}{\alpha F}\ln i_{\text{acide}}. \quad (20.30)$$

Il ressort de (20.30) que dans les solutions concentrées d'acides (ou dans les solutions d'acides de toutes concentrations mais avec un excès d'électrolyte indifférent) la surtension doit diminuer, pour une densité donnée et à température de chambre, de $(1-\alpha)/\alpha$ 0,06 V en cas d'augmentation de dix fois de la concentration en ions hydrogène (c.-à-d. avec une baisse du pH d'une unité). En effet, dans les conditions choisies, la valeur du potentiel ζ doit être très faible et constante. La variation de concentration de l'acide (des ions hydrogène) n'influencera la surtension que par l'intermédiaire du deuxième terme de l'équation (20.30). Par contre, dans les solutions diluées d'acides, la variation de leur concentration non seulement déterminera le pH mais aussi influencera la valeur du potentiel ζ. Il découle de la théorie de Stern que la valeur de ζ doit varier en l'occurrence, pour une concentration de l'acide égale à celle des ions hydrogène, suivant l'équation

$$\zeta = \text{const} + \frac{RT}{F}\ln c_{H_3O^+}. \quad (20.31)$$

L'introduction de cette valeur de ζ dans (20.30) conduit à l'expression

$$\eta = a + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\cdot\frac{1-\alpha}{\alpha}\lg c_{H_3O^+} - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\cdot\frac{1-\alpha}{\alpha}\lg c_{H_3O^+} -$$
$$- 2{,}3\lg i_{\text{acide}} = a - 2{,}3\,\frac{RT}{\alpha F}\lg i_{\text{acide}} \quad (20.32)$$

qui fait ressortir que la surtension d'hydrogène dans les solutions diluées d'acides ne dépend pas de la concentration de l'acide.

Il découle de (20.28) que pour les solutions basiques la surtension d'hydrogène est traduite par l'équation

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln_{st} i^0_{\text{base}}\, c_H^{\alpha} + \frac{RT}{F}\ln c_{OH^-} + \zeta - \frac{RT}{\alpha F}\ln i_{\text{base}} \quad (20.33)$$

ou

$$\eta = a + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\lg c_{OH^-} + \zeta - 2{,}3\,\frac{RT}{\alpha F}\lg i_{\text{base}}. \quad (20.34)$$

Il s'ensuit que dans les solutions concentrées de bases ou dans les solutions de bases de toute concentration mais en présence d'un excès d'électrolyte indifférent, où le potentiel ζ peut être admis constant et voisin de zéro, la surtension doit diminuer, pour une densité de courant invariable et à température de chambre, de 0,06 V en cas d'augmentation de dix fois de la concentration en ions

oxhydrile (accroissement du pH d'une unité). Dans les solutions diluées de bases, ne contenant pas d'électrolyte indifférent, le potentiel ζ sera fonction de la concentration de la base (des ions OH^-):

$$\zeta = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c_{OH^-}. \tag{20.35}$$

L'introduction de cette valeur du potentiel ζ dans (20.34) donne l'équation

$$\eta = a + 2{,}3\frac{RT}{F} \lg c_{OH^-} + 2{,}3\frac{RT}{F} \lg c_{OH^-} - 2{,}3\frac{RT}{\alpha F} \lg i_{\text{base}} = a + 2 \cdot 2{,}3\frac{RT}{F} \lg c_{OH^-} - 2{,}3\frac{RT}{\alpha F} \lg i_{\text{base}}, \tag{20.36}$$

qui fait ressortir (compte tenu de la valeur négative de la surtension cathodique) que dans ce cas un accroissement de c_{OH^-} de dix fois fait diminuer de 0,12 V la surtenison d'hydrogène.

Le potentiel ζ étant fonction de la nature et de la concentration des solutés, la surtension électrochimique d'hydrogène doit elle aussi dépendre de la composition de la solution. La plus forte influence sur le potentiel ζ et partant sur η doit être exercée par les ions polyvalents et les corps tensio-actifs. Une analyse des équations (20.29) et (20.33), qui fait entrer en ligne de compte les propriétés du potentiel ζ, nous porte à conclure que l'introduction de cations étrangers doit faire augmenter, et celle des anions, diminuer la surtension électrochimique lors du dégagement cathodique d'hydrogène.

Il ressort également des équations (20.29) et (20.33) que la surtension doit décroître sous l'effet de tous les facteurs qui accentuent le courant d'échange. La nature du métal et celle du solvant doivent être considérées comme les plus importants parmi ces facteurs. Afin de pouvoir estimer qualitativement l'influence exercée par ces facteurs sur la valeur de la surtension électrochimique, il est très utile de recourir à la méthode des courbes potentielles, proposée par Horiuti et Polanyi en 1935. Cette méthode a permis à Horiuti et Polanyi de décrire le processus de dégagement cathodique d'hydrogène et de déduire une relation entre la surtension électrochimique et la densité de courant, relation qui s'accorde qualitativement avec l'expérience. Nous envisagerons ici, à titre d'exemple, le dégagement d'hydrogène à partir des solutions acides. L'acte électrochimique est en l'occurrence représenté par le passage du proton d'un état d'ion hydraté à un état d'atome d'hydrogène adsorbé par le métal. Au cours de ce processus, il se produit une variation d'énergie suivant le contour représenté par le diagramme potentiel de la figure 79. La courbe *MABD* traduit la variation de l'énergie libre du proton hydraté comme une fonction de la distance qui sépare le proton et la molé-

cule d'eau. Quand on va de gauche à droite, dans la direction de la surface de l'électrode, autrement dit dans le sens qui est celui de la décharge, l'énergie potentielle va croissant (du fait du travail fourni pour étendre la liaison $H_2O—H^+$, c.-à-d. pour assurer une déshydratation partielle de l'ion hydrogène). La courbe potentielle *NCBF* traduit l'accroissement (ou le décroissement) de l'énergie libre du système H—M avec la variation de distance entre l'atome d'hydrogène adsorbé et la surface du métal. Quand on va toujours dans le même sens (à partir du point *B* d'intersection des courbes), l'énergie potentielle va décroissant à cause des forces d'attraction survenant

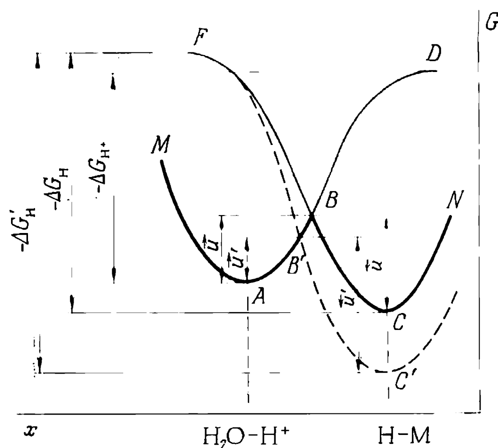


Fig. 79. Influence de l'énergie (la chaleur) d'adsorption des atomes d'hydrogène par un métal sur la variation du potentiel thermodynamique au cours de la décharge des ions hydroxonium

entre la surface du métal et l'atome d'hydrogène. Le minimum de la courbe de droite *NCBF* correspond à l'état d'équilibre de l'atome d'hydrogène adsorbé, c.-à-d. de la liaison M — H. De cette manière la variation de l'énergie potentielle de l'ionhydrogène au cours de la décharge est décrite par la portion *ABC* de la courbe potentielle. La variation d'énergie suivant le trajet *CBA* correspond au processus inverse qu'est l'ionisation de l'atome d'hydrogène adsorbé conduisant à l'ion hydrogène hydraté. Si, en le point *B*, il n'y avait pas de gain d'électron lors de la décharge (ou de sa perte lors de l'ionisation), la courbe de gauche comme celle de droite se seraient hissées jusqu'aux niveaux *D* et *F* respectivement. Le niveau *D* caractérise la valeur de l'énergie potentielle du système $H^+—H_2O$ constitué d'un proton gazeux libre et d'eau liquide. La distance entre les niveaux *D* et *A* traduit l'énergie d'adsorption de l'hydrogène naissant par le métal de l'électrode : $-\Delta G_{H^+}$. La figure 79 fait ressortir que l'énergie d'activation de la décharge est moindre que l'énergie totale de

déshydratation. De la même manière, l'énergie d'activation de l'ionisation est moindre que l'énergie de désorption d'un atome d'hydrogène à la surface métallique. C'est ainsi que l'énergie d'activation intervenant dans la décharge des ions hydrogène au contact du mercure, pour une surtension égale à zéro, se chiffre par environ 20 kcal/ion-g, alors que l'énergie d'hydratation des ions hydrogène est voisine de 250 kcal/ion-g. Néanmoins, l'énergie d'activation intervenant dans la décharge et partant la surtension d'hydrogène doivent

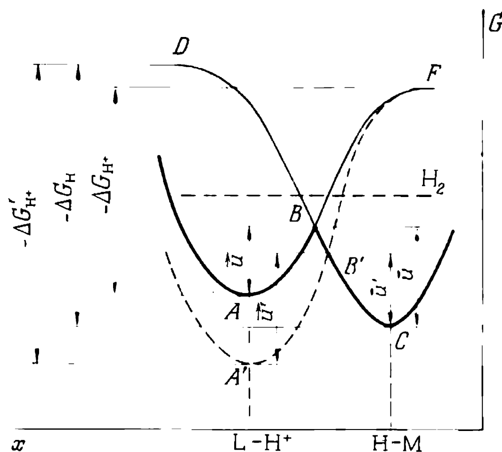
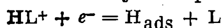


Fig. 80. Influence de l'énergie (la chaleur) de solvatation de l'ion hydrogène sur la variation du potentiel thermodynamique au cours de la réaction

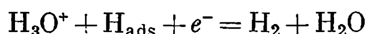

$$HL^+ + e^- = H_{ads} + L$$

être fonction de l'énergie de solvatation des ions hydrogène ainsi que de l'énergie (ou de la chaleur) d'adsorption des atomes d'hydrogène. Si nous nous bornons aux solutions aqueuses, pour lesquelles la position de la courbe de gauche reste pratiquement inchangée, le point d'intersection de cette courbe avec la courbe potentielle de droite sera situé d'autant plus en bas que la chaleur d'adsorption est plus grande. Quand on passe d'un métal ayant une chaleur d'adsorption de l'atome d'hydrogène égale à $-\Delta G_H$ à un métal présentant une chaleur d'adsorption $-\Delta G'_H$ (courbe de droite en pointillé), l'énergie d'activation diminue d'une quantité $\vec{u} - \vec{u}'$ qui constitue une certaine fraction de l'accroissement de l'énergie d'adsorption $-(\Delta G'_H - \Delta G_H)$ de l'hydrogène. Dès lors, la surtension électrochimique d'hydrogène doit baisser de façon régulière avec l'accroissement du pouvoir adsorbant du métal formant électrode par rapport aux atomes d'hydrogène. D'autre part, pour le dégagement d'hydrogène au contact d'un métal donné, la valeur de la surtension électrochimique doit dépen-

dre de l'état énergétique de l'ion hydrogène en solution. Il faut donc s'attendre à une variation de la surtension en cas de changement de solvant. On admet généralement que le remplacement d'un solvant, au sein duquel l'énergie de solvatation du proton est moins importante, par un solvant présentant une énergie de solvatation plus grande fait augmenter la surtension d'hydrogène (fig. 80) *.

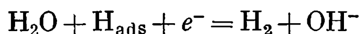
20.5.1.2. Réaction électrochimique intervenant sur une surface métallique occupée par les atomes d'hydrogène adsorbés

Dans ces cas, le dégagement d'hydrogène s'effectue d'après les réactions (20.18) et (20.19)



$$H_3O^+ + H_{ads} + e^- = H_2 + H_2O$$

et



$$H_2O + H_{ads} + e^- = H_2 + OH^-$$

la cinétique du processus pouvant être décrite par les équations (16.84) et (16.85) respectivement. Comme il ressort des équations de la réaction, simultanément avec le transfert de charge il y a enlèvement de l'atome d'hydrogène adsorbé et son élimination sous forme moléculaire. C'est la raison pour laquelle le type considéré de surtension électrochimique d'hydrogène est souvent appelé *désorption électrochimique.*

Cette façon de considérer que la désorption électrochimique est de nature à déterminer la vitesse du processus global de dégagement cathodique d'hydrogène fut formulée pour la première fois par Heyrovský en 1925. Selon Heyrovský, le dégagement électrolytique d'hydrogène se déroule suivant trois stades:

$$1.\ H^+ + e^- = H$$

$$2.\ H + e^- = H^-$$

$$3.\ H^+ + H^- = H_2$$

Les deux premiers stades s'effectuent sans encombre, le troisième, celui de désorption électrochimique, se déroule lentement. En partant des conceptions de Heyrovský et en supposant que la concentration des ions hydrogène au voisinage de la surface de l'électrode est reliée à leur concentration volumique par l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Guérassimenko et Šlendyk ont déduit l'expression sui-

* En réalité, les relations qui ont lieu en l'occurrence sont de beaucoup plus complexes. La figure 80 ne traduit que la variation du potentiel d'électrode équilibré en fonction de la nature du solvant, mais elle ne permet pas de présager l'influence de cette dernière sur la valeur de la surtension.

vante pour le potentiel cathodique:

$$\varepsilon = \mathrm{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{Ac^2_{H^+}}{1 + Bc_{H^+}} - \frac{RT}{F} \ln i, \qquad (20.37)$$

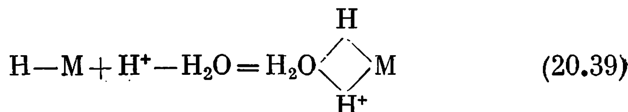
où A et B sont les constantes de l'isotherme de Langmuir. La théorie de Heyrovský-Guérassimenko-Šlendik, bien qu'elle comporte un certain nombre d'hypothèses qui ne sauraient être considérées à l'heure actuelle comme suffisamment bien fondées, présente un intérêt considérable. Elle peut être considérée comme la première tentative de faire entrer en ligne de compte l'adsorption des ions hydrogène et l'influence de la composition de la solution (le pH et les électrolytes indifférents) sur la valeur de la surtension d'hydrogène. Il découle notamment de cette théorie que dans les solutions acides contenant en permanence un excès de sel étranger on doit s'attendre à un accroissement de 2,3 RT/F de la surtension en cas de dilution de dix fois de l'acide. La théorie actuelle de la décharge lente aboutit également à cette conclusion.

La théorie de Heyrovský a été développée par la suite d'une façon appréciable par Horiuti et coll. (1936). Selon Horiuti, la désorption électrochimique de l'hydrogène lors de l'électrolyse des solutions d'acides s'effectue de la manière suivante. Le premier stade consiste dans la décharge de l'ion hydroxonium et la formation de l'atome d'hydrogène adsorbé par le métal H—M:



$$H_3O^+ + e^- + M = H{-}M + H_2O \qquad (20.38)$$

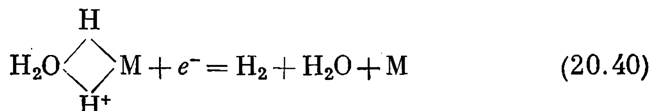
L'atome d'hydrogène adsorbé interagit avec l'ion hydroxonium adsorbé pour donner un complexe de transition:



$$H{-}M + H^+{-}H_2O = H_2O\langle{}^{H}_{H^+}\rangle M \qquad (20.39)$$

Dans ce complexe, les entités H et H^+, disposées de façon symétrique par rapport à l'axe de la liaison unissant la molécule d'eau et le métal (H_2O—M), forment un ion moléculaire H_2^+ lié à la fois à la surface du métal et à la molécule d'eau. La liaison avec le métal est assurée par un électron de valence, la liaison avec la molécule d'eau, grâce à la charge positive résultante de l'ion. Le complexe de transition peut se former sans qu'il y ait lieu un acte de décharge préliminaire ni la formation d'un atome d'hydrogène adsorbé. A cet effet, il est nécessaire que l'un des deux ions hydrogène adsorbés avoisinants gagne un électron. Selon Horiuti, la désorption électrochimique ne doit pas donc s'effectuer nécessairement par l'intermédiaire de la décharge d'un ion hydroxonium sur la surface métallique déjà recouverte en partie d'atomes d'hydrogène.

L'étape suivante est celle de décharge du complexe de transition ainsi formé



$$H_2O\langle H, H^+ \rangle M + e^- = H_2 + H_2O + M \qquad (20.40)$$

ou



$$H^+_{2\,ads} + e^- = H_2 \qquad (20.41)$$

puisque le complexe de transition correspond à l'ion hydrogène moléculaire adsorbé. Ce dernier stade comporte, simultanément, le gain d'un électron et la rupture des liaisons qui ont existé dans le complexe, en fournissant de la sorte une molécule d'hydrogène qui, après désorption, est éliminée de l'interface électrode-électrolyte. La rupture des liaisons dans le complexe de transition et le renfermissement des liaisons unissant les atomes d'hydrogène impliquent un profond réarrangement intramoléculaire et requièrent, de ce fait, une énergie d'activation considérable. Il s'ensuit que justement ce stade peut être considéré comme le plus lent et déterminant la vitesse de la réaction globale de dégagement d'hydrogène.

La théorie de Horiuti tient compte du degré de recouvrement de la surface de l'électrode par les atomes d'hydrogène et ses ions moléculaires, ainsi que du caractère de l'interaction entre les entités adsorbées. Dans le cas le plus simple les équations déduites par Horiuti deviennent la formule de Tafel.

20.5.2. SURTENSION CHIMIQUE (RÉACTIONNELLE) INTERVENANT DANS LE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE

L'hypothèse postulant que la surtension d'hydrogène est déterminée par la vitesse de la réaction

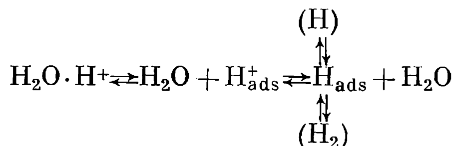


$$H_{ads} + H_{ads} = H_2$$

c.-à-d. qu'elle est conditionnée par le déroulement le plus lent de la recombinaison des atomes d'hydrogène en molécule (désorption catalytique), fut énoncée pour la première fois par Tafel en 1905; elle a jeté les bases de la première interprétation quantitative de la cinétique des phénomènes aux électrodes.

En cas de recombinaison lente, l'évolution de la réaction de dégagement d'hydrogène à une vitesse déterminée nécessite la présence, sur la surface de métal, d'un excès d'atomes d'hydrogène par rapport aux conditions d'équilibre. S'il y a équilibre, c.-à-d. que la valeur du potentiel de l'électrode à hydrogène soit réversible, entre tous les stades de la réaction à l'électrode on voit s'établir des équi-

libres individuels



En particulier, à une pression partielle déterminée de l'hydrogène moléculaire p_{H_2} correspond une concentration superficielle équilibrée des atomes d'hydrogène ${}_sc_{H(r)}$. Au lieu de l'équation classique de Nernst pour l'électrode réversible à hydrogène

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

on peut donc écrire l'équation de Nernst modifiée:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0\prime} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H^+}}{{}_sc_{H(r)}}, \qquad (20.42)$$

dans laquelle, à la place de p_{H_2}, on a introduit une grandeur ${}_sc_{H(r)}$ qui est en rapport avec la première. La vitesse de recombinaison des atomes adsorbés dans les conditions d'équilibre est égale à la vitesse $\overleftarrow{i}$ de la réaction inverse, à savoir celle d'adsorption des molécules d'hydrogène provenant de la phase gazeuse, avec leur dissociation simultanée en atomes. Les valeurs des densités de courant $\overrightarrow{i}$ et $\overleftarrow{i}$ sont en l'occurrence égales à la densité du courant d'échange, rapportée à l'hydrogène, au stade recombinaison-dissociation i_r^0. En supposant que la vitesse de recombinaison correspond à celle d'une réaction bimoléculaire et que la vitesse d'adsorption des molécules d'hydrogène (avec dissociation simultanée qui fournit les atomes d'hydrogène adsorbés par le métal) est proportionnelle à leur concentration volumique c_{H_2}, on peut écrire

$$\overrightarrow{i} = k_1 \, {}_sc_{H(r)}^2 \qquad (20.43)$$

et

$$\overleftarrow{i} = k_2 c_{H_2}. \qquad (20.44)$$

Lorsque la réaction se déroule dans le sens cathodique, la vitesse du processus, traduite par la grandeur i_c égale, par définition, à

$$i_c = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i},$$

peut s'écrire

$$i_c = \overrightarrow{i} - i_r^0, \qquad (20.45)$$

si l'on prend en considération que la vitesse de la réaction inverse reste dans ce cas inchangée, étant donné que la concentration de l'hydrogène moléculaire dans la phase gazeuse demeure elle aussi invariée. Comme il ressort de (20.43) et (20.45), une valeur finie de i_c, c.-à-d. la différence (positive) entre $\vec{i}$ et $\overleftarrow{i}$ ou entre $\vec{i}$ et i_r^0, peut être obtenue dans le cas où la concentration superficielle des atomes d'hydrogène lors du processus cathodique sera supérieure à la concentration répondant à l'équilibre

$$_sc_{H(i)} > {_sc_{H(r)}},$$

où $_sc_{H(i)}$ est la concentration superficielle de l'hydrogène naissant pour une densité de courant i. Cette nouvelle valeur de la concentration des atomes d'hydrogène adsorbés ne correspond pas à la pression d'hydrogène moléculaire gazeux, laquelle reste inchangée. Il s'ensuit que la recombinaison lente rompt l'équilibre entre l'hydrogène adsorbé et l'hydrogène gazeux. En même temps, la théorie de la recombinaison lente postule le maintien de l'équilibre entre les atomes d'hydrogène adsorbés et les ions hydrogène. Pour cette raison, on considère que la formule de Nernst (20.42) déduite pour l'électrode à hydrogène réversible est également valable dans le cas de dégagement cathodique d'hydrogène, surtout lorsque l'éloignement de l'état d'équilibre n'est pas trop grand. Le potentiel de l'électrode à hydrogène traversée par le courant électrique peut donc s'écrire

$$\varepsilon_i = \varepsilon^{0\prime} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H^+}}{_sc_{H(i)}}, \qquad (20.46)$$

alors que la surtension d'hydrogène due à la lenteur de la recombinaison peut être décrite par

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{_sc_{H(r)}}{_sc_{H(i)}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{_sc_{H(i)}}{_sc_{H(r)}}. \qquad (20.47)$$

L'équation (20.47) a été déduite auparavant comme un cas particulier de la surtension chimique due au déroulement lent du stade purement chimique succédant à l'acte de décharge (v. p. 385).

L'équation (20.47) et l'équation (20.43) qui traduit la vitesse de recombinaison compte tenu de (20.45) font ressortir l'expression suivante pour la surtension d'hydrogène dans le cadre de la théorie de la recombinaison lente:

$$\eta = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_c + i_r^0}{i_r^0}\right)^{1/2} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i_c}{i_r^0}\right). \qquad (20.48)$$

Dans le cas où

$$\frac{i_c}{i_r^0} \gg 1,$$

l'équation (20.48) se réduit à l'équation de Tafel

$$\eta = a + b \lg i,$$

où

$$a = 2{,}3 \frac{RT}{2F} \lg i_r^0 \quad \text{et} \quad b = -2{,}3 \frac{RT}{2F}.$$

En cas de faibles écarts à l'état d'équilibre, lorsque i_c n'est que légèrement supérieure à celle du courant d'échange i_r^0, l'expression

$$\ln \left(1 + \frac{i_c}{i_r^0}\right)$$

peut être approximativement admise, après son développement en série, égale à i_c/i_r^0. Dans ce cas, au lieu de l'équation (20.48), on peut écrire

$$\eta = -\frac{RT}{2F} \cdot \frac{i_c}{i_r^0} = -R_r i_c, \tag{20.49}$$

où R_r est la résistance due à la polarisation au stade de recombinaison.

Sous cette forme, la théorie de la recombinaison lente doit être considérée comme la première approximation des rapports qui existent en réalité. Elle correspond à un cas idéalisé où la surface de la cathode est énergétiquement homogène et les forces d'interaction entre les atomes d'hydrogène adsorbés sont nulles. Dans les conditions réelles de dégagement d'hydrogène ces hypothèses peuvent ne pas se justifier, ce qui aura des retentissements sur les relations entre le potentiel et la densité de courant.

La théorie de la recombinaison lente a été généralisée dans les travaux de Horiuti et coll. (1936-1938), de Kobozev et coll. (1937-1946), de Temkine (1941), parmi d'autres. Les données obtenues au cours de ces recherches font ressortir que la prise en considération de la non-homogénéité de la surface et des forces d'interaction entre les atomes adsorbés fait apparaître un facteur $1/\beta$ dans le coefficient prélogarithmique de l'équation (20.48). Le facteur β peut être considéré comme une grandeur caractérisant la nature de l'adsorption des atomes d'hydrogène et traduisant le type de l'isotherme d'adsorption. Dans le cas le plus simple, il n'est autre que l'exposant dans l'équation de l'adsorption de Freundlich

$${}_sc = k_F c^\beta, \tag{20.50}$$

où ${}_sc$ et c = les concentrations superficielle et volumique d'une espèce de particules donnée respectivement

k_F = la constante de Freundlich égale à la concentration superficielle pour une concentration volumique $c = 1$

β = l'exposant qui dépend de la nature du métal et de celle des particules en cours d'adsorption (il est compris entre zéro et unité).

Pour cette raison, lorsqu'il s'agit de métaux capables d'adsorber de l'hydrogène en quantités appréciables, les expressions pour les constantes de Tafel dans le cadre de la théorie de la recombinaison lente doivent être écrites comme suit:

$$a = 2{,}3\,\frac{RT}{2\beta F}\,\lg i_r^0 \qquad (20.51)$$

et

$$b = -2{,}3\,\frac{RT}{2\beta F}\,. \qquad (20.52)$$

A la différence de la première variante de la théorie de la recombinaison lente, où le coefficient b était, pour une température donnée, une certaine constante identique pour tous les métaux, dans le cas considéré il se trouve être fonction de la nature du métal et, suivant la valeur de β, est susceptible de prendre des valeurs différentes. Cette précision n'a cependant aucune répercussion sur la forme de l'équation (20.49) qui demeure la même que dans la théorie originelle.

Selon la théorie de la recombinaison lente, la valeur de la surtension ne doit pas dépendre du pH de la solution [voir équation (20.48)], bien qu'une certaine influence du pH, d'ailleurs très peu importante, peut être décelée et attribuée au caractère dipolaire de la liaison M—H.

20.6. Nature de la surtension d'hydrogène sur différents métaux

Il est possible, en partant des principes généraux de la cinétique électrochimique, étendus à une réaction d'électrode donnée, de formuler certaines hypothèses sur le mécanisme le plus probable de dégagement d'hydrogène au contact de différents métaux. C'est ainsi qu'on a supposé qu'avec l'augmentation de la chaleur d'adsorption des atomes d'hydrogène sur le métal formant cathode, la probabilité d'une décharge lente va décroissant, et celle de la recombinaison lente est en hausse. Ce phénomène serait dû à l'influence variée de la modification de la chaleur d'adsorption des atomes d'hydrogène sur la vitesse de décharge et sur la vitesse de recombinaison. Comme il ressort des courbes potentielles (v. fig. 79), l'énergie d'activation de la décharge diminue avec l'accroissement de la chaleur d'adsorption. Par contre, l'énergie d'activation de la recombinaison augmente à mesure que la liaison entre le métal et les atomes d'hydrogène superficiels devient plus forte, la chaleur d'adsorption étant une caractéristique quantitative de ce phénomène. D'autre part, l'augmentation de la chaleur d'adsorption doit faire augmenter la concentration superficielle des atomes d'hydrogène et partant la vitesse de recombinaison, c.-à-d. produire un effet inverse. Par suite de la superposi-

tion de ces deux effets contraires, la vitesse de recombinaison peut décroître ou augmenter avec l'accroissement de la chaleur d'adsorption, mais son effet accélérateur doit être toujours moindre qu'en cas de la décharge. Bien que les données relatives aux chaleurs d'adsorption de l'hydrogène sur les métaux soient peu nombreuses et contradictoires, elles permettent néanmoins d'affirmer que sur le mercure, le zinc et le cadmium les chaleurs d'adsorption de l'hydrogène sont nettement inférieures à celles qui sont observées pour les métaux de la mine du platine et les métaux de la triade du fer. Il s'ensuit que sur le mercure, par exemple, les conditions sont plus favorables pour un déroulement lent de la décharge, et sur le nickel, pour une recombinaison lente. Ces considérations, formulées par Antropov en 1949, l'ont porté à la conclusion sur l'existence de deux groupes opposés de métaux ayant des mécanismes différents de la surtension d'hydrogène. Dans le premier groupe se classent les métaux de la mine du platine et ceux de la triade du fer, possédant un haut pouvoir d'adsorption par rapport à l'hydrogène. Sur ces métaux le stade de recombinaison doit jouer un rôle décisif dans la cinétique du dégagement cathodique d'hydrogène. Le second groupe comporte le mercure, le plomb, le cadmium et autres métaux qui n'adsorbent presque pas d'hydrogène. Sur les métaux du second groupe la cinétique du dégagement d'hydrogène est déterminée par le stade de décharge. Des points de vue analogues ont été formulés par la suite par d'autres chercheurs, notamment par Conway et Bockris.

Si l'on fait appel aux données expérimentales relatives au degré de recouvrement de la surface par les atomes d'hydrogène adsorbés, on pourra émettre des hypothèses suffisamment bien fondées sur le mécanisme par lequel s'effectue l'évacuation des atomes d'hydrogène adsorbés. La vitesse de décharge sur les adatomes d'hydrogène (désorption électrochimique) dépend de la concentration superficielle en atomes d'hydrogène en première puissance, et la vitesse de recombinaison, en deuxième puissance. Pour cette raison, sur les métaux à faible pouvoir d'adsorption de l'hydrogène, son élimination de la surface doit s'effectuer principalement à la faveur de la désorption électrochimique. Par contre, à partir de la surface des métaux présentant un haut pouvoir d'adsorption par rapport aux atomes d'hydrogène, leur évacuation la plus efficace sera celle qui se fait par recombinaison catalytique (Froumkine).

Ces conclusions générales sur la nature de la surtension sur différents métaux sont confirmées, dans leurs grandes lignes, par la concordance entre les conséquences les plus importantes découlant de la théorie de la surtension d'hydrogène et les données expérimentales obtenues au cours des recherches expérimentales sur la cinétique du dégagement d'hydrogène. C'est ainsi que l'on ne parvient à déceler par aucune des méthodes des traces tant soit peu perceptibles des atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface de mercure dans le

domaine des potentiels correspondant au dégagement cathodique d'hydrogène. Il s'ensuit que le stade d'évacuation de celui-ci n'est pas le stade modérateur. La valeur du coefficient prélogarithmique b est voisine de 0,12 pour le mercure. Si l'on prend en considération le degré de recouvrement minime de la surface de la cathode de mercure par les atomes d'hydrogène adsorbés, on conclut qu'une telle valeur de b ne peut être obtenue à partir de la théorie de la recombinaison lente. Les données expérimentales relatives à l'influence de la composition de la solution et du pH sur la surtension lors du dégagement d'hydrogène au contact du mercure s'accordent le mieux, elles aussi, avec l'hypothèse sur le déroulement lent de la décharge sur les portions libres de la cathode.

La plupart des électrochimistes partagent actuellement l'idée qu'au contact du mercure le dégagement d'hydrogène s'effectue par le mécanisme de Volmer-Heyrovský (une décharge lente suivie d'une désorption électrochimique des atomes d'hydrogène). Il y a lieu cependant de noter que selon Kobozev, qui rejette la possibilité d'un déroulement lent de la décharge, la surtension d'hydrogène sur le mercure est le résultat de l'existence d'une énergie excédentaire des atomes d'hydrogène libres émis par la surface de mercure. L'émission des atomes d'hydrogène libres constitue, selon Kobozev, le mode le plus efficace d'évacuation des atomes d'hydrogène à partir de la surface de tout métal qui adsorbe mal l'hydrogène. Or, les calculs quantitatifs exécutés par Froumkine et coll. ne confirment pas cette hypothèse. Horiuti suppose que les résultats des recherches sur la séparation électrolytique des isotopes de l'hydrogène s'accordent le mieux avec la conception du dégagement d'hydrogène au contact du mercure par le mécanisme de désorption électrochimique, avec un gain lent de l'électron par l'ion moléculaire adsorbé H_2^+.

Avec moins de certitude on peut conclure sur la nature de la réaction se produisant sur les autres métaux du second groupe électrochimique : le plomb, le zinc, le cadmium et le thallium. La plupart des données expérimentales (un recouvrement très faible de la surface par les atomes d'hydrogène, la valeur du coefficient b qui est voisine de 0,12, le caractère de l'influence exercée par des additions sur la surtension d'hydrogène, enfin les faibles courants d'échange, d'une valeur voisine de celle des courants d'échange sur le mercure) témoignent d'un déroulement lent de la décharge suivi d'une désorption électrochimique des atomes d'hydrogène. Un accroissement appréciable de la surtension d'hydrogène, quand on passe d'une surface chargée positivement à une surface chargée négativement, est observé sur le plomb, le cadmium et le thallium ; il est dû à un réarrangement de la double couche qui a pour conséquence la désorption des anions et la cessation de leur effet activant sur la décharge des ions hydroxonium H_3O^+ positivement chargés (v. fig. 75). Si la vitesse de dégagement d'hydrogène était déterminée non par la décharge mais

par un autre stade (la recombinaison par exemple), la modification de la structure de la double couche ne pourrait provoquer une telle variation de la valeur de la surtension d'hydrogène.

Parmi les métaux du premier groupe électrochimique, le platine est le plus étudié, bien que les données obtenues ne présentent pas une bonne reproductibilité en raison de la forte sensibilité du potentiel d'hydrogène de ce métal aux impuretés. Il n'y a nul doute que dans le domaine des potentiels positifs (pas très éloignés du potentiel réversible de l'électrode d'hydrogène), de l'hydrogène adsorbé soit toujours présent à la surface du platine. Cette conjecture est confirmée par la mesure de la capacité et par d'autres méthodes. Ainsi, on peut trouver la quantité de l'hydrogène adsorbé pour chaque valeur du potentiel à l'aide des *courbes de chargement*, c.-à-d. à l'aide des courbes représentatives de variation du potentiel d'électrode en fonction de l'électricité mise en jeu ou (à intensité du courant constante) en fonction du temps. Pour un tel dosage coulométrique de l'hydrogène (ou d'un autre corps électrochimiquement actif), il est nécessaire que son dégagement (ou sa dissolution) s'effectue avec un rendement en courant à 100 %. Toutes les réactions parasites éventuelles, telles que l'électroréduction ou le dégagement d'oxygène, la réduction cathodique ou l'oxydation anodique des corps organiques et des autres impuretés, doivent être totalement exclues. On peut y parvenir par deux méthodes. Dans la première d'elles, l'intensité du courant appliquée à la cellule est tellement grande qu'elle dépasse notablement les courants limites de réduction et d'oxydation des impuretés; leur influence préjudiciable ne se fait donc pas sentir. Le chargement de l'électrode est opéré à grande vitesse et la courbe de chargement est enregistrée automatiquement, le plus souvent au moyen d'un oscillographe. Dans la seconde méthode, on exclut l'influence nuisible des impuretés en utilisant une électrode à surface très large (Chlyguine), notamment le platine platiné, ou en réalisant les expériences avec un volume très faible de la solution (Erchler).

La courbe de chargement du platine dans une solution acide est représentée par la figure 81. Elle comporte des portions *1*, *2* et *3* qui diffèrent l'une de l'autre par leurs angles de pente. La portion *1*, qui débute au potentiel réversible de l'électrode d'hydrogène et se situe dans le domaine des potentiels les plus négatifs, correspond à l'enlèvement progressif de l'hydrogène adsorbé par la surface de l'électrode. Ici le courant amené à l'électrode est dépensé pour le chargement de la double couche et pour l'ionisation des atomes d'hydrogène adsorbés. La capacité électrique mesurée par l'inverse de la pente de la courbe ε-q

$$C = \frac{1}{\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta q}},$$

est élevée en l'occurrence. La portion *1* est appelée *région de la couche d'hydrogène*. Vers le moment de transition à la portion *2*, l'hydrogène adsorbé se trouve complètement enlevé de la surface de l'électrode et le courant n'est dépensé dès lors que pour le chargement de la double couche. Pour cette raison, la capacité décroît et la portion *2* — *région de la double couche ionique* — est caractérisée par une pente accrue. Avec la transition à la portion *3* on atteint une valeur du potentiel à laquelle la formation d'oxygène est déjà possible. Cette portion correspond à la *région de la couche d'oxygène* où le courant est de nouveau dépensé tant pour le chargement de la double couche que pour la réaction électrochimique, ce qui a pour

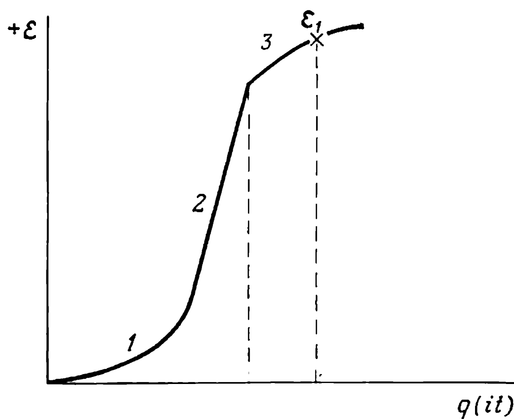


Fig. 81. Courbe de chargement de l'électrode de platine dans une solution acide

effet une augmentation de la capacité (diminution de la pente). La réaction précitée sera représentée en l'occurrence par la formation anodique d'oxygène. La quantité d'hydrogène (d'oxygène) adsorbé peut être calculée, pour chaque valeur du potentiel, à partir des courbes de chargement d'après la quantité d'électricité mise en jeu pour faire décaler le potentiel du point de transition entre les portions *2* et *1* (ou *2* et *3* respectivement) jusqu'à la valeur choisie de celui-ci.

Dans le domaine des potentiels situés sur la portion *1* à proximité de la portion *2*, il y a possibilité, en cas d'application d'une impulsion de courant cathodique, d'une décharge des ions hydrogène avec formation d'atomes d'hydrogène adsorbés. L'apparition de l'hydrogène moléculaire et son dégagement sous la forme de gaz sont exclus, car les potentiels sont ici plus positifs que le potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène dans la solution considérée.

Si l'on effectue les expériences dans l'atmosphère d'un gaz inerte, l'application d'une impulsion de courant anodique ne pro-

voquera qu'un seul processus anodique, celui d'ionisation de l'hydrogène adsorbé avec passage de celui-ci dans la solution. Ainsi donc, ce domaine des potentiels correspond uniquement au stade de décharge (cas de l'impulsion cathodique) et au stade d'ionisation (cas de l'impulsion anodique), ce qui permet d'étudier à part la cinétique de ce stade, en évitant la superposition de certains effets perturbateurs liés aux phénomènes de recombinaison ou de dissociation des molécules d'hydrogène. L'étude de la relation entre la capacité de la double couche et la résistance ohmique (qui est équivalente au freinage au stade de décharge), d'une part, et la fréquence du courant établi dans ce domaine des potentiels, d'autre part, a permis à Doline, Erchler et Froumkine de mesurer directement et pour la première fois la vitesse de l'acte de décharge. Des mesures parallèles basées sur la polarisation et opérées aux potentiels qui s'écartent légèrement du potentiel d'équilibre, où la surtension manifeste encore une dépendance linéaire par rapport à la densité de courant, ont offert la possibilité de trouver la vitesse du processus global et de la confronter avec la vitesse du stade de décharge. Il a été établi que l'acte de décharge se déroule à une vitesse finie qui varie en fonction de la composition de la solution parallèlement à la variation de vitesse de la réaction globale. En même temps, la vitesse de décharge est toujours supérieure à celle de la réaction globale (de 27 fois dans les solutions d'acide chlorhydrique et de 11 fois dans les solutions d'hydroxyde de sodium). De cette manière, bien que l'acte de décharge se déroule à une vitesse finie, il ne détermine pas la vitesse globale de dégagement d'hydrogène au contact du platine lisse et ne représente pas le stade modérateur ou lent de ce processus.

La valeur du coefficient b pour le dégagement d'hydrogène au contact du platine se situe aux environs de 0,03, chiffre fourni par les mesures les plus précises. Cette valeur témoigne elle aussi contre la lenteur du stade purement électrochimique, car le coefficient de transport α ne peut être supérieur à l'unité. Pour le dégagement d'hydrogène au contact du platine le nombre stœchiométrique ν_s est égal à l'unité. Cette valeur s'accorde bien avec la théorie de la recombinaison lente. L'indépendance de la surtension d'hydrogène sur le platine par rapport au pH de la solution montre également la probabilité plus grande d'un déroulement lent de la recombinaison. Enfin, on observe dans le cas du platine un courant limite d'une origine autre que la diffusion, ce qui n'est possible qu'à condition d'un déroulement lent du stade de recombinaison.

Cette conclusion est en contradiction apparente avec l'allure de la courbe de polarisation obtenue pour le dégagement d'hydrogène dans les solutions acides. Comme il ressort de la figure 75, la courbe ε-lg i pour le platine possède deux portions avec des valeurs différentes des constantes a et b. Pour la portion inférieure le coefficient b est égal à 0,03, et pour la portion supérieure, à 0,12 environ. Toute-

fois, à la différence de la courbe pour le plomb, qui présente des analogies, la brusque variation de surtension ne saurait être attribuée ici au rechargement de la surface, car le point de charge zéro du platine (${}_{Pt}\varepsilon_N = 0{,}2$ V) est plus positif que le potentiel d'équilibre de l'électrode d'hydrogène. On suppose que dans la zone de la branche inférieure de la courbe de polarisation ce sont les ions hydroxonium qui font office de source d'hydrogène. La décharge de ces ions se fait plus facilement que la recombinaison des atomes d'hydrogène. Dans la zone de la branche supérieure de la courbe il y a décharge des molécules d'eau, qui requiert une énergie d'activation plus grande, et l'on voit ici la décharge lente se substituer à la recombinaison lente. La transition de la portion inférieure à la portion supérieure est observée au moment d'établissement du courant limite pour les ions hydroxonium.

Il découle de ce qui vient d'être dit que la plupart des données expérimentales obtenues au cours des recherches sur le processus de dégagement cathodique d'hydrogène au contact du platine indiquent le déroulement lent de la recombinaison comme la cause la plus probable de l'apparition d'une surtension. En même temps, on est suffisamment bien fondé pour affirmer que lors de l'empoisonnement du platine (ou en cas d'écarts considérables de son potentiel par rapport au potentiel d'équilibre), le mécanisme de dégagement électrolytique d'hydrogène est sujet à des variations, de sorte que le stade lent sera celui de décharge ou bien de désorption électrochimique. Etant donné que la surface du platine lisse n'est pas régulière, on ne saurait non plus exclure une éventuelle différence des mécanismes de dégagement d'hydrogène sur les diverses portions de surface du platine. S'il s'agit du platine platiné spongieux, tout le déplacement du potentiel résultant de l'établissement du courant n'est vraisemblablement dû, en raison de l'activité catalytique élevée du platine platiné, qu'à l'élimination lente de l'hydrogène moléculaire à partir de la solution entourant l'électrode.

Le palladium ressemble beaucoup au platine en ce qui concerne son comportement lors du dégagement électrochimique d'hydrogène. Les données expérimentales relatives aux valeurs des courants d'échange et à la pente *b* des droites de Tafel indiquent le déroulement lent de la recombinaison comme la cause probable de la surtension d'hydrogène. Kobozev et Monblanova (1935) ont montré la possibilité du déroulement lent du stade de recombinaison au contact des électrodes de palladium. Ils ont employé une mince membrane en palladium dont une face, celle de polarisation, était en permanence en contact avec la solution et pouvait être polarisée par le courant extérieur, alors que l'autre face, celle de diffusion, était en contact avec la phase gazeuse ou avec la solution (fig. 82). Dès l'établissement du courant cathodique sur la face de polarisation de la membrane et le déplacement de son potentiel dans le sens négatif, le dégagement

d'hydrogène ne se produit d'abord que sur la face de polarisation, et ensuite aussi sur la face de diffusion. Simultanément, le potentiel de la face de diffusion devient lui aussi plus négatif. Un tel passage de l'hydrogène et un tel transfert du potentiel de la face de polarisation à la face de diffusion sont possibles dans le cas où les atomes d'hydrogène résultant de la décharge n'ont pas le temps de quitter la surface de l'électrode. La concentration de ces atomes se voit augmenter par rapport à la concentration d'équilibre et l'hydrogène commence à pénétrer dans le sein du palladium, en atteignant ainsi la face de diffusion de la membrane. L'apparition de l'hydrogène excédentaire sur la face de diffusion déplace le potentiel de cette face dans le sens négatif, ce qui témoigne également du déroulement lent de la recombinaison. Toutefois, selon Froumkine, la surtension d'hydrogène au contact du palladium ne saurait être attribuée uniquement au déroulement lent de la recombinaison. Si l'on polarise la membrane par un faible courant jusqu'à l'établissement d'une valeur constante du potentiel, et que l'on coupe ensuite le courant, il en résultera pour chacune de ses faces des courbes différentes de chute du potentiel. Sur la face de polarisation, on observe immédiatement après l'interruption du courant une chute brutale de la surtension qui continue ensuite de décroître mais de beaucoup plus lentement. Sur la face de diffusion on n'enregistre que cette seconde portion, c.-à-d. qu'après l'interruption du courant le potentiel varie progressivement dans le sens de sa valeur d'équilibre pour une solution donnée. La chute brutale de surtension s'explique par la lenteur de la décharge et la baisse lente, par l'élimination de l'hydrogène excédentaire.

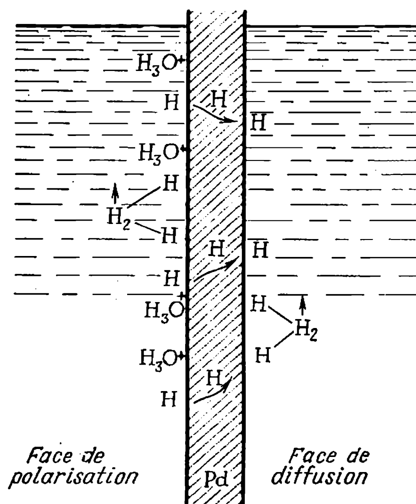


Fig. 82. Schéma illustrant le passage de l'hydrogène de la face polarisation à la face diffusion de la membrane

Le mécanisme de dégagement d'hydrogène au contact des métaux de la triade du fer reste encore plus obscur. Il a été établi que lors de la polarisation cathodique une quantité excédentaire de l'hydrogène adsorbé s'accumule sur la surface de ces métaux. C'est ce qui ressort notamment des expériences qui ont eu pour objet l'électrodiffusion de l'hydrogène à travers le fer et ont donné à peu près les mêmes résultats que les expériences sur le palladium. La pente *b*

de la droite de Tafel pour les métaux de la triade du fer est voisine de 0,12, ce qui témoigne de la lenteur de la décharge. Or, cette même valeur de la pente peut être aussi déduite de la théorie de la recombinaison lente pour le recouvrement de la surface par de l'hydrogène adsorbé qui est observé sur les métaux de la triade du fer. Pour le cas du dégagement d'hydrogène au contact du nickel, il a été établi que la surtension dépend du pH. On n'a pas réussi à expliquer la nature de cette dépendance ni par la lenteur de la décharge, ni par la lenteur de la recombinaison. La probabilité plus grande du déroulement lent de la recombinaison est étayée par les valeurs des coefficients de séparation des isotopes d'hydrogène ainsi que par la tendance que manifeste le nickel à engendrer un courant limite d'une origine autre que la diffusion. Pour les métaux de ce groupe, l'hypothèse la mieux fondée serait celle des valeurs serrées des constantes de vitesse de plusieurs stades, à savoir la décharge, la recombinaison et peut-être la désorption électrochimique. Suivant les conditions concrètes, le stade le plus lent peut être représenté par n'importe lequel des stades énumérés, ce qui aura pour conséquence le déroulement du dégagement d'hydrogène par le mécanisme correspondant qui est l'un des mécanismes envisagés. Il est vraisemblable que dans le cas considéré, de même que dans le cas des métaux de la mine du platine, la nature de la surtension d'hydrogène peut varier d'une portion de la surface cathodique à l'autre.

CHAPITRE XXI

CINÉTIQUE DU DÉGAGEMENT ÉLECTROLYTIQUE D'OXYGÈNE

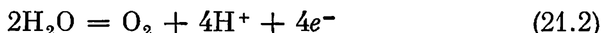
21.1. Caractéristiques générales du processus

Suivant la composition de la solution soumise à l'électrolyse, le dégagement électrolytique d'oxygène peut se produire par des mécanismes différents. Dans l'électrolyse des solutions alcalines, les ions oxhydrile constituent la source la plus probable de l'oxygène anodique. La réaction globale de formation de l'oxygène qui résulte de la décharge de ces ions à l'anode peut être présentée comme suit



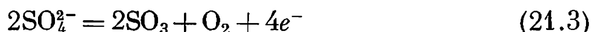
$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^- \qquad (21.1)$$

Dans les solutions acides où la teneur en ions OH^- est faible et n'assure pas la vitesse nécessaire de la formation d'oxygène à l'anode, ce sont les molécules d'eau qui subissent la décharge:



$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (21.2)$$

Dans les solutions salines neutres l'oxygène peut se dégager du fait de la décharge des ions oxhydrile et des molécules d'eau. Le processus qui requiert dans des conditions données une moindre dépense d'énergie sera prépondérant. Dans les solutions concentrées d'acides oxygénés, la réaction de dégagement d'oxygène peut mettre directement en jeu, au moins aux densités de courant élevées, les anions de l'acide. L'existence de ce mécanisme a été mise en évidence par Guérovitch et coll. (1957). Au cours de leurs recherches, ils ont fait subir l'électrolyse à des solutions concentrées d'acide perchlorique et d'acide sulfurique marqués par l'isotope lourd de l'oxygène ^{18}O. Aux densités de courant élevées, l'oxygène qui se dégage au contact du platine contient cet isotope-là. L'échange d'isotopes de l'oxygène entre les anions de l'acide et les molécules d'eau étant pratiquement exclu dans la solution, l'apparition de l'isotope lourd de l'oxygène dans le gaz qui se dégage doit être attribuée uniquement à la participation des anions à la formation d'oxygène à l'anode. Dans le cas de l'acide sulfurique, elle peut être directe. L'oxygène se dégage ici par suite de la décharge des ions sulfate, notamment lors de la réaction



$$2SO_4^{2-} = 2SO_3 + O_2 + 4e^- \qquad (21.3)$$

avec régénération ultérieure des ions SO_4^{2-}



$$2SO_3 + 2H_2O = 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (21.4)$$

Lorsqu'il s'agit de la solution d'acide perchlorique, on devra prendre en considération que les ions perchlorate ne peuvent être sujets à la décharge et l'apparition de l'isotope ^{18}O dans la phase gazeuse devra être attribuée à d'autres facteurs. Il est possible que l'on assiste en l'occurrence à un échange d'isotopes entre les anions adsorbés contenant l'oxygène marqué et les oxydes de platine présents à la surface, la décomposition ultérieure de ces oxydes étant responsable du dégagement de l'oxygène renfermant de l'isotope lourd. Un mécanisme de ce genre n'est pas exclu non plus lors de l'électrolyse des solutions d'acide sulfurique. Dans les deux cas cependant, la réaction globale de formation anodique d'oxygène est décrite par l'équation (21.2).

L'oxygène se dégage toujours aux potentiels plus positifs que celui de l'électrode à oxygène réversible dans les conditions considérées. La différence entre le potentiel de l'électrode traversée par le courant et le potentiel d'équilibre de l'électrode à oxygène s'identifie ici à la polarisation d'activation et s'appelle *surtension d'oxygène* :

$$\eta_O = \varepsilon_i - \varepsilon_r. \qquad (21.5)$$

La surtension d'oxygène sera dans la suite désignée par η sans indice.

21.2. Données expérimentales sur la surtension d'oxygène

La formation d'oxygène à l'anode présente un intérêt théorique et pratique presque aussi grand que la formation d'hydrogène à la cathode. Ces réactions représentent deux aspects du phénomène de décomposition électrolytique de l'eau :



$$2H_2O = 2H_2 + O_2 \qquad (21.6)$$

La surtension d'oxygène constitue une part importante de la tension totale aux bornes de la cellule où se produit l'électrolyse de l'eau et influe sur la dépense d'énergie électrique lors de la préparation électrolytique industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène. La réaction de formation d'oxygène joue un rôle important dans la quasi-totalité des phénomènes à l'anode intervenant dans l'électrolyse des solutions aqueuses et en premier lieu dans les réactions d'électro-oxydation des corps minéraux et organiques. Toutefois, le mécanisme de dégagement anodique d'oxygène n'est pas encore complètement élucidé.

L'inexistence de données fiables sur la surtension d'oxygène tient à la complexité du phénomène de formation d'oxygène à l'anode et à l'impossibilité presque absolue d'éviter les réactions parasites et

secondaires qui viennent se superposer au phénomène. Il faut tout d'abord rappeler qu'une électrode réversible à oxygène est extrêmement difficile à réaliser dans les conditions expérimentales et, par conséquent, la grandeur figurant dans l'équation (21.5) n'est pas déterminée par voie expérimentale. Elle est généralement calculée à partir des considérations théoriques. Pour qu'un dégagement d'oxygène gazeux à partir des solutions d'acides puisse se produire, il est nécessaire que le potentiel de l'anode soit plus positif que le potentiel d'équilibre de l'électrode à oxygène (+1,23 V pour $a_{H^+} = 1$ et 25 °C) d'une quantité de surtension d'oxygène correspondant à une densité de courant donnée. Toutefois, avant qu'une valeur aussi élevée du potentiel positif soit atteinte, la plupart des métaux deviennent thermodynamiquement instables, si bien qu'au lieu du dégagement d'oxygène on assiste au phénomène de leur dissolution ou oxydation à l'anode. Dès lors, lorsqu'il s'agit d'étudier la cinétique du dégagement d'oxygène en milieux acides, on ne peut recourir qu'aux métaux de la mine du platine et à l'or (dont les potentiels standard sont plus positifs que le potentiel de l'électrode à oxygène), ainsi qu'à certains autres métaux protégés contre la dissolution dans les acides par des oxydes superficiels stables. En solutions alcalines, où le potentiel d'équilibre de l'oxygène est moins positif (à $a_{OH^-} = 1$ et 25 °C il ne s'élève qu'à +0,41 V environ), on utilise aussi comme anodes les métaux de la triade du fer, le cadmium et quelques autres métaux. Il a été établi que dans les conditions du dégagement d'oxygène la surface de tous les métaux, y compris le platine et l'or, se trouve plus ou moins oxydée, aussi l'oxygène se dégage-t-il normalement non point au contact du métal lui-même mais au contact de ses oxydes.

Il a été trouvé que pour une densité de courant donnée la valeur de la surtension d'oxygène varie avec le temps. En règle générale, la surtension d'oxygène croît avec le temps, lentement et progressivement pour tels métaux (fer, platine), par sauts pour tels autres (plomb, cuivre). On considère habituellement comme une valeur vraie de la surtension celle qui ne change plus. Elle correspond vraisemblablement au dégagement d'oxygène à la surface d'un oxyde stable dans un domaine donné des potentiels. Sur les courbes ε-lg i ou η-lg i obtenues lors du dégagement d'oxygène on observe souvent une ou plusieurs inflexions traduisant des modifications subites survenues dans la cinétique du phénomène (fig. 83). Sur ces courbes, comme sur celles obtenues avec d'autres électrodes, on peut relever une ou plusieurs portions où la surtension est une fonction linéaire du logarithme de la densité de courant et obéit à l'équation de Tafel :

$$\eta = a + b \lg i.$$

Les valeurs des constantes a et b varient suivant la matière de l'électrode, la température, la composition de la solution et la den-

sité de courant, ce qui rend difficile la comparaison des métaux en ce qui concerne les valeurs de la surtension d'oxygène. La plupart des données expérimentales montrent que dans le domaine des densités de courant moyennes (de l'ordre de 10^{-3} A/cm²) les surtensions

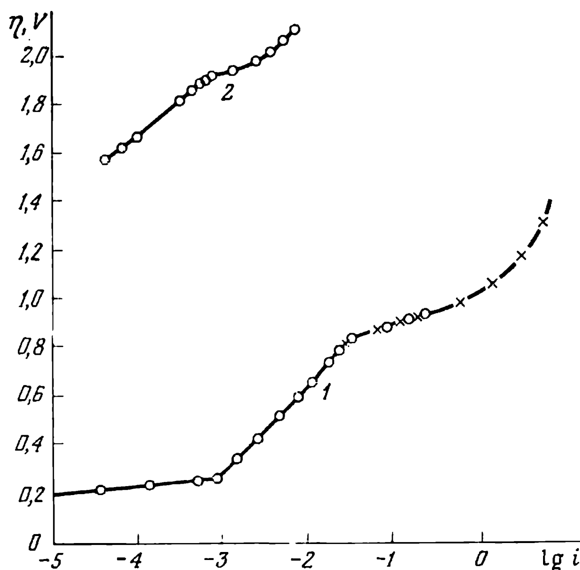


Fig. 83. Courbes de polarisation pour le dégagement d'oxygène au contact du nickel (*1*) et du plomb (*2*)

d'oxygène pour le dégagement d'oxygène à partir des solutions alcalines peuvent être, avec beaucoup de certitude, rangées par ordre croissant comme suit :

Co, Fe, Ni, Cd, Pb, Au, Pt

L'influence exercée par la matière de l'électrode se manifeste ici très nettement. Ainsi, pour une même densité de courant égale à $1 \cdot 10^{-3}$ A/cm², la surtension d'oxygène se voit augmenter de plus de 0,7 V en cas de remplacement des anodes de cobalt par les anodes de platine. Quelques-unes des données montrant la relation entre la surtension d'oxygène et la nature du métal sont résumées au *Tableau 46*.

La dépendance de la surtension d'oxygène par rapport à la composition de la solution et à la température n'a fait l'objet d'une étude approfondie que pour un nombre restreint de métaux. Selon Izgarychev et coll. (1953), si la concentration de l'acide sulfurique, égale initialement à 36 g/l, est portée à 1759 g/l, il en résultera un accrois-

Tableau 46

Influence exercée par la matière de l'électrode et par la composition de la solution sur la surtension d'oxygène

Métal	Solution	t, °C	Domaine des densités du courant, A/cm²	$\frac{b}{2,303}$	a
Pt	H_2SO_4 0,005 à 0,05 N	25	10^{-7} à 10^{-4}	$^3/_2RT/F$	0,95
Pt	H_2SO_4 0,1 N	35	10^{-7} à 10^{-2}	$2RT/F$	1,08
Pt	NaOH 0,1 N	25		RT/F	
Au	H_2SO_4 0,1 à 1,0 N	25	$3\cdot10^{-5}$ à 10^{2}	$^3/_4RT/F$	0,99
Au	NaOH 0,1 N	25		RT/F	
Pb	H_2SO_4 3,8 N	30		$2RT/F$	1,10
Pt, PbO_2 (α)	H_2SO_4 4,4 N	31,8	10^{-4} à $2\cdot10^{-3}$	$^3/_4RT/F$	0,72
Pt, PbO_2 (β)	H_2SO_4 4,4 N	31,8	$7\cdot10^{-5}$ à $2\cdot10^{3}$	$2RT/F$	1,17
Ni	KOH 7,5 N	25	$5\cdot10^{-6}$ à 10^{-3}	$^1/_2RT/F$	0,35
Ni	KOH 7,5 N	25	10^{-3} à $5\cdot10^{-2}$	$3RT/F$	1,30
Ni	KOH 7,5 N	25	$5\cdot10^{-2}$ à $3\cdot10^{-1}$	$2RT/F$	1,08
Fe	pH 2	5	$3\cdot10^{-6}$ à 10^{-4}	$^1/_2RT/F$	0,66

sement considérable de la surtension d'oxygène sur le platine. Ainsi, à 20 °C et une densité de courant de $1\cdot10^{-2}$ A/cm², elle s'accroît de plus de 1 V. L'élévation de température fait baisser la surtension dans tout le domaine de concentration indiqué. Il y a d'ailleurs décroissement, non seulement de la constante a, mais aussi de l'inclinaison b.

Les mesures réalisées par Bowden (1930) sur des solutions diluées d'acide sulfurique ont montré que l'élévation de température fait baisser la surtension d'oxygène sur le platine aux dépens du décroissement de la constante a; en revanche, la pente des droites semi-logarithmiques s'accentue. Pour une température donnée, la valeur de la pente est fonction de la concentration de l'acide et croît parallèlement à celle-ci. Pour les solutions concentrées de l'acide sulfurique, la pente atteint 0,36.

L'importance de la surtension d'oxygène est également influencée par la présence dans la solution de cations étrangers et de fluorures. L'introduction d'additifs fait augmenter la surtension d'oxygène. Toutefois, au contact de l'or la valeur de la surtension d'oxygène ne dépend ni du pH de la solution, ni de l'addition de sels étrangers.

Aux potentiels voisins du potentiel de la surface non chargée du plomb oxydé, la surtension d'oxygène ne varie presque pas avec la concentration de l'acide sulfurique. Aux faibles charges positives de la surface de l'anode de plomb, on observe une faible baisse de la surtension d'oxygène avec l'accroissement de la concentration de l'acide; avec l'augmentation de la charge positive, on observe l'effet contraire.

Le comportement des électrodes de nickel lors du dégagement d'oxygène à partir des solutions alcalines dépend pour beaucoup de leur degré d'oxydation. La surtension d'oxygène mesurée sur les électrodes de nickel oxydées est décrite par l'équation

$$\eta = a + b_1 \lg i - b_2 \lg [OH^-], \qquad (21.7)$$

où, suivant l'état d'oxydation, les coefficients b_1 et b_2 peuvent prendre des valeurs comprises entre 0,027 et 0,088 pour le premier et entre 0,046 et 0,086 pour le second.

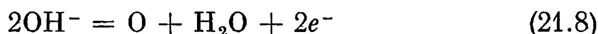
21.3. Mécanisme éventuel de formation d'oxygène à l'anode

La mise en évidence du mécanisme cinétique de dégagement anodique d'oxygène est un problème délicat. Pour mener à bien ce problème, il faut, non seulement surmonter des difficultés considérables d'ordre expérimental, mais aussi envisager un grand nombre de variantes théoriquement possibles de déroulement du processus en question. La réaction de formation électrolytique de l'oxygène, qu'elle se produise en milieu acide, neutre ou alcalin, met en jeu quatre électrons et non deux, comme c'est le cas de la réaction de dégagement d'hydrogène. Ce facteur est responsable de l'apparition de plusieurs stades électrochimiques dont chacun est de nature à pouvoir déterminer la vitesse du phénomène anodique dans son ensemble. En outre, lorsqu'il s'agit du dégagement d'oxygène, il ne faut pas perdre de vue l'éventualité du déroulement le plus lent de la recombinaison et de la désorption électrochimique. Enfin, étant donné que le dégagement d'oxygène se produit normalement au contact d'une surface de métal dont l'état d'oxydation dépend du potentiel et de la durée de l'électrolyse, la formation et la décomposition des oxydes sont elles aussi susceptibles d'influer sur la cinétique de ce phénomène. Foerster (1909) fut le premier à énoncer l'hypothèse selon laquelle le dégagement d'oxygène à l'anode s'effectue dans tous les cas grâce à la formation d'oxydes fragiles intermédiaires. La conversion de ces derniers en oxydes stables (ou leur passage à l'état du métal de départ avec perte simultanée de l'oxygène qui se dégage sous forme de gaz) détermine la cinétique de la réaction globale à l'électrode. Ainsi donc, de nombreux facteurs sont à l'origine de la surtension d'oxygène qui peut être liée au déroulement le plus lent de l'un des stades suivants: décharge des ions oxhydrile ou des molécules d'eau, recombinaison des atomes d'oxygène, désorption électrochimique des radicaux oxhydrile OH, formation et décomposition des oxydes intermédiaires fragiles du métal formant électrode.

On a suggéré des schémas cinétiques variés pour le dégagement anodique d'oxygène, fondés sur telle ou telle hypothèse sur la nature éventuelle du stade le plus lent du processus global. Par exemple:

Variante I	Variante II
1. $2OH^- = 2OH + 2e^-$ 2. $2OH + 2OH^- = 2O^- + 2H_2O$ 3. $2O^- = 2O + 2e^-$ 4. $2O = O_2$	1. $2OH^- = 2OH + 2e^-$ 2. $2OH + 2OH^- = 2O^- + 2H_2O$ 3. $2O^- + 2MO_x = 2MO_{x+1} + 2e^-$ 4. $2MO_{x+1} = 2MO_x + O_2$
Variante III	**Variante IV**
1. $4OH^- + M = 4MOH + 4e^-$ 2. $4MOH = 2MO + 2M + 2H_2O$ 3. $2MO = 2M + O_2$	1. $2OH^- = 2OH + 2e^-$ 2. $2OH + 2OH^- = 2H_2O_2^-$ 3. $2H_2O_2^- = O_2^{2-} + 2H_2O$ 4. $O_2^{2-} = O_2 + 2e^-$

Toutes ces variantes se rapportent au dégagement d'oxygène en solutions alcalines, aussi le premier stade de chaque variante consiste-t-il dans la décharge des ions oxhydrile. Leur décharge conduit soit aux radicaux oxhydrile (variantes I, II et IV), soit à l'oxyde hydraté superficiel du métal formant anode (variante III). Les schémas exposés ci-dessus ne représentent pas toutes les variantes éventuelles d'évolution de la réaction de formation d'oxygène à l'anode. Le premier stade déjà peut être différent. On peut supposer que la décharge des ions oxhydrile conduit, non pas aux radicaux oxhydrile ou aux oxydes hydratés, mais à l'oxygène atomique ou à un oxyde superficiel fragile, conformément aux équations



$$2OH^- = O + H_2O + 2e^- \quad (21.8)$$

ou



$$2OH^- + MO_x = MO_{x+1} + H_2O + 2e^- \quad (21.9)$$

Toutefois, bien que les schémas en question manquent d'intégralité, ils traduisent cependant les stades principaux du dégagement électrochimique d'oxygène. Dans la variante I l'oxygène moléculaire résulte de la recombinaison de ses atomes résultant de la décharge des ions oxygène monovalents O^-. Dans la variante II, il s'obtient par décomposition d'un oxyde supérieur fragile MO_{x+1} provenant d'un oxyde inférieur stable MO_x à la suite de la décharge des ions O^- au contact de cet oxyde. La variante III ne prévoit pas l'intervention dans le phénomène à l'électrode de particules chargées quelconques, sauf les ions oxhydrile. Le dégagement d'oxygène se produit ici grâce à l'existence des stades intermédiaires de formation et de décomposition des hydroxydes et des oxydes du métal. Dans la variante IV la fonction de source directe d'oxygène est remplie par ses ions moléculaires O_2^{2-} qui se forment à partir des ions hydratés

$O_2^{2-} \cdot 2H_2O$ après la perte d'eau par ces derniers. Ces ions oxygène hydratés peuvent être considérés comme des molécules chargées de peroxyde d'hydrogène $H_2O_2^-$ qui font office de produit intermédiaire lors du dégagement anodique d'oxygène.

N'importe lequel des stades de chacune des quatre variantes peut être le plus lent et déterminer ainsi la vitesse globale de réaction. Pour pouvoir faire un choix entre ces cas théoriquement possibles et établir les causes effectives de la surtension d'oxygène, il faut recourir aux critères découlant de la théorie générale de la cinétique des phénomènes aux électrodes. A titre d'exemple d'un critère de ce genre, on peut citer la valeur de la pente des droites semi-logarithmiques. Comme il ressort du *Tableau 46*, l'inclinaison b pour le dégagement d'oxygène varie dans des limites très étendues et prend, suivant la matière de l'anode et la composition de la solution, les valeurs suivantes:

$$\frac{1}{2}b^0,\ \frac{3}{4}b^0,\ b^0,\ \frac{3}{2}b^0,\ 2b^0 \quad \text{et} \quad 3b^0\left(b^0 = 2{,}303\frac{RT}{F}\right).$$

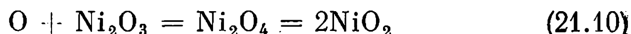
Si l'on suppose, par analogie avec le dégagement d'hydrogène, que la valeur du coefficient de transport α est voisine de 0,5, le déroulement le plus lent de la décharge des ions oxhydrile (stades I-1, II-1, III-1, IV-1) doit avoir pour conséquence une pente b égale à $2b^0$. Si tout autre stade est le plus lent, la pente sera moins importante. Si, par exemple, la réaction est limitée par le stade IV-2, la pente doit être égale à b^0, et si le stade le plus lent est III-2 ou III-3, la pente sera égale à $^1/_2 b^0$ et $^1/_4 b^0$ respectivement.

Les pentes b (v. *Tableau 46* et fig. 83) déterminées au cours des recherches expérimentales sur le dégagement d'oxygène en solutions acides au contact des anodes de plomb et en solutions alcalines au contact du nickel coïncident avec la valeur de b égale à $2b^0$ (0,12 pour la température de chambre).

On peut supposer dès lors que la cinétique du phénomène dans son ensemble est déterminée par la vitesse des stades purement électrochimiques: la décharge des molécules d'eau en solutions acides et la décharge des ions oxhydrile en solutions alcalines. Avec la théorie de la décharge lente de Froumkine s'accorde aussi le caractère de l'influence exercée par la composition de la solution sur la surtension d'oxygène dans les deux cas envisagés.

Dans le domaine de faibles densités de courant, le dégagement d'oxygène au contact du nickel (v. fig. 83, courbe *1*, portion inférieure) est caractérisé par une pente correspondant à la valeur de b égale à b^0, valeur qui s'accorde difficilement avec la supposition sur le déroulement le plus lent de la décharge des ions oxhydrile. Sur cette portion de la courbe de polarisation, la cinétique du phénomène est déterminée par la vitesse des stades I-3, II-3 ou par le stade d'interaction de l'oxygène naissant [formé d'après l'équation

(21.8)] avec l'oxyde de nickel



$$O + Ni_2O_3 = Ni_2O_4 = 2NiO_2 \qquad (21.10)$$

Pour le dégagement d'oxygène en solution alcaline au contact du platine ou de l'or, le stade modérateur le plus probable doit être le stade IV-2.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que toutes ces conclusions ont un caractère conjectural. L'importance de la pente *b* ne saurait être considérée comme un critère suffisant pour un choix définitif du mécanisme. En outre, dans un phénomène aussi complexe que le dégagement électrochimique d'oxygène, il y a presque toujours possibilité de déroulement parallèle de plusieurs stades ayant des constantes de vitesse proches. Ainsi, les données expérimentales relatives au dégagement d'oxygène au contact du plomb s'accordent le mieux avec la théorie de la décharge lente, sans toutefois permettre d'écarter l'éventualité du déroulement le plus lent du stade de recombinaison des atomes d'oxygène, ce dont témoignent, premièrement, la variation de concentration de l'oxygène atomique sur la surface de l'électrode de plomb en fonction de la densité de courant et, deuxièmement, la variation de la vitesse de diffusion des atomes d'oxygène à travers le dioxyde de plomb. Un autre stade parallèle à la décharge des ions oxhydrile et au dégagement d'oxygène est celui de formation des oxydes dont la composition dépend de la densité de courant et du potentiel d'électrode. La création d'une théorie de la surtension d'oxygène est donc inconcevable sans que l'on prenne en considération les réactions d'oxydation de la surface anodique. La formation d'oxydes à l'anode modifie sensiblement la cinétique du dégagement d'oxygène et la valeur de la surtension d'oxygène. Cette dernière, non seulement varie dans de larges limites quand on passe de la surface propre du métal à la surface oxydée, mais dépend en outre de la nature des oxydes eux-mêmes. Ainsi, les données du *Tableau 46* font ressortir que lorsqu'on passe de la variété β à la variété α du dioxyde de plomb, la constante de Tafel *a* décroît de plus de 0,4 V, alors que la pente *b*, égale pour la variété β à $2b^0$, ne s'élève plus qu'à $^3/_4 b^0$, d'où l'on conclut qu'il y a modification du mécanisme de la réaction. Un résultat analogue a été obtenu au cours des recherches sur le phénomène de dégagement d'oxygène au contact du nickel; on a établi notamment que la surtension augmente brutalement lorsque Ni_2O_3 se transforme en Ni_2O_4. L'apparition d'une portion de transition entre la portion inférieure de la courbe *1* de la figure 83 et la portion supérieure doit être attribuée à l'accroissement de la teneur de la couche superficielle en oxyde supérieur de nickel. Ainsi donc, la valeur de la surtension d'oxygène et la cinétique du dégagement d'oxygène sont de nature à varier suivant la composition de l'oxyde superficiel, et pour une même composition chimique de celui-ci elles peuvent varier suivant le rapport entre

diverses variétés cristallochimiques dans cet oxyde. Ce rapport retentit également sur l'allure des courbes de polarisation.

L'apparition d'un oxyde à la surface du métal modifie la structure de la double couche électrique. Dans ce cas, elle ne saurait plus être représentée par le simple modèle de Stern dont on faisait usage pour élaborer la théorie de la surtension d'hydrogène. Selon Göhr et Lange (1958), on devrait ajouter en l'occurrence la chute de potentiel survenant dans la couche d'oxyde (fig. 84) à la chute de potentiel survenant dans la région de Helmholtz et dans la région diffuse de la double couche, chute prise en compte par le modèle de

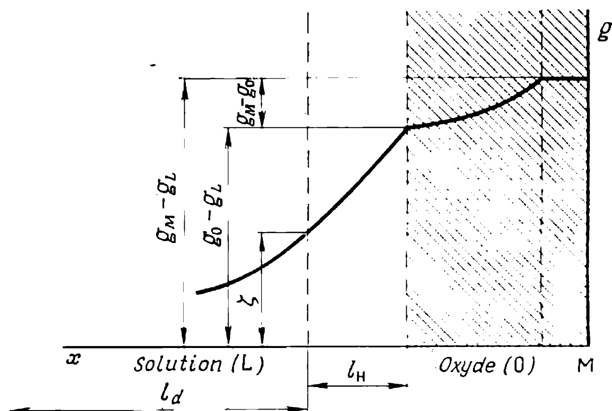


Fig. 84. Répartition probable de la chute de potentiel dans la double couche électrique entre le métal oxydé et la solution:

g_M-g_O — chute de potentiel dans la couche métal-oxyde; g_O-g_L — chute de potentiel entre la surface de l'oxyde et un point à l'intérieur de la solution; g_M-g_L — différence de potentiel totale métal-solution; ζ — chute de potentiel dans la portion diffuse de la double couche; l_H et l_d — épaisseurs de la région de Helmholtz et de la région diffuse de la double couche électrique respectivement

Stern. Le premier terme est souvent négligé, étant donné que les oxydes de métaux superficiels qui font l'objet de l'étude sur le dégagement d'oxygène présentent une conductibilité électronique élevée. Un facteur moins négligeable réside en l'occurrence dans le fait que la partie Helmholtz de la double couche commence non point à partir de la surface du métal mais à partir de la surface de son oxyde qui possède, lui, des propriétés différentes de celles du métal. On notera en particulier que l'oxydation du métal déplace dans le sens positif le potentiel de la surface non chargée de l'électrode. Ainsi, le point de charge zéro du plomb pur se situe à —0,7 V, alors que le point de charge zéro du plomb recouvert de son dioxyde se situe aux environs de +1,8 V. L'apparition de la portion horizontale sur la courbe *2* (v. fig. 83) est vraisemblablement due juste-

ment au franchissement du point de charge zéro de Pb, de PbO_2 et à la modification correspondante survenant dans la cinétique de la décharge des molécules d'eau. La formation d'oxydes de platine, le déplacement du point de charge zéro du platine qui en résulte et, par voie de conséquence, le changement de charge surfacique peuvent être également considérés comme une des causes de l'apparition d'inflexions sur les courbes de polarisation, qui traduisent le dégagement d'oxygène au contact du platine. L'éventualité de rechargement de la surface anodique au cours de la formation des oxydes (ou lors du changement de leur composition) doit être prise en considération quand on examine les données relatives à l'influence qu'exerce le pH de la solution, ainsi que l'introduction d'électrolytes et de composés tensio-actifs indifférents sur la cinétique du dégagement d'oxygène ; on ne saurait en faire abstraction non plus quand on étudie les phénomènes d'oxydation anodique de composés minéraux et organiques *. On aurait tort d'essayer d'interpréter ici les données expérimentales de la même manière que pour les effets analogues observés sur les métaux purs, c.-à-d. en partant uniquement de la supposition sur la modification de la structure de la double couche sous l'effet de ces substances. Le changement de composition de la solution est susceptible d'influer sur la cinétique du dégagement d'oxygène et sur la composition et les propriétés des oxydes formés, ce qui, à son tour, est de nature à modifier notablement tant la valeur de la surtension d'oxygène que la nature de celle-ci. Il paraît que l'augmentation de la surtension d'oxygène observée sur les anodes de plomb en fonction de l'accroissement de la concentration de l'acide sulfurique doit être attribuée justement à ces effets. Si le seul résultat de l'accroissement de la concentration de l'acide sulfurique était le réarrangement de la double couche électrique dû à une adsorption électrostatique augmentée des ions sulfate, on devrait s'attendre à une baisse de surtension, ce qui a été observé en effet dans les solutions diluées. L'effet contraire qui consiste dans une accentuation de la surtension et qui a été mis en évidence dans les solutions plus concentrées de l'acide sulfurique doit être dû à d'autres facteurs et en premier lieu au changement de composition de la couche oxydée superficielle. Il est possible que l'accroissement de la concentration de l'acide sulfurique fait augmenter la teneur relative en variété β du dioxyde de plomb, sur laquelle la surtension d'oxygène est plus forte que sur la variété α.

---

* L'apparition de nouveaux points de charge zéro lors de l'oxydation du métal qui va en s'accentuant a comme résultat le fait que pour un même métal on peut observer plusieurs domaines d'absorption des composantes ioniques et moléculaires de la solution.

CHAPITRE XXII

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE RÉDUCTION ET D'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUES

22.1. Généralités sur les phénomènes d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydation et de réduction électrochimiques englobent de nombreux phénomènes allant du rechargement ionique le plus simple aux transformations complexes qui sont à la base de l'électrosynthèse organique. Les phénomènes de réduction et d'oxydation électrochimiques sont mis à profit pour la préparation industrielle du peroxyde d'hydrogène, du dioxyde de manganèse, du permanganate de potassium, de l'hydrosulfite de sodium, du *p*-aminophénol, de l'adiponitrile, de l'aldéhyde salicylique et de plusieurs autres corps. Ces phénomènes sont à l'origine du fonctionnement de la plupart des sources chimiques de courant.

La polarisation intervenant dans les phénomènes d'oxydoréduction peut être définie comme la différence entre le potentiel de l'électrode traversée par le courant et le potentiel d'équilibre

$$\eta_R = {}_R\varepsilon_i - {}_R\varepsilon_r. \qquad (22.1)$$

En procédant à la détermination de la polarisation due à l'oxydoréduction d'après l'équation (22.1), il est nécessaire de tenir compte de ce qui suit.

Dans les phénomènes d'oxydoréduction la surtension de diffusion est généralement élevée et constitue souvent une fraction considérable, sinon essentielle, de tout le déplacement du potentiel de l'électrode traversée par le courant. Etant donné que le rôle de la surtension de concentration intervenant dans les phénomènes d'oxydoréduction a déjà été envisagé précédemment, on n'examine ici que la surtension chimique et la polarisation d'activation. On suppose par ailleurs que la surtension de diffusion est soit prise en compte, soit supprimée.

Pour de nombreuses réactions d'oxydoréduction (surtout celles qui mettent en jeu des composés organiques à structure évoluée), la valeur du potentiel d'équilibre ne se prête pas à la mesure directe. A la différence du potentiel de l'électrode à oxygène, on ne parvient pas non plus à la calculer dans tous les cas. Pour cette raison, pour pouvoir caractériser la cinétique des réactions d'oxydoréduction,

on recourt fréquemment non point à la valeur de la polarisation mais à la valeur directement mesurée du potentiel de l'électrode traversée par le courant.

Tout phénomène de réduction (ou d'oxydation) électrochimique intervenant en solution aqueuse est accompagné d'une réaction parasite, celle de dégagement soit d'hydrogène, soit d'oxygène. La répartition du courant entre les deux réactions en compétition dépend de la valeur du potentiel correspondant à chacune d'elles pour une densité de courant donnée. Aussi, en dehors de la valeur de la polarisation, utilise-t-on également, pour caractériser un phénomène d'oxydoréduction, la valeur de ce qu'on appelle *dépolarisation* $\Delta\varepsilon_R$. Cette dernière n'est autre que la différence entre le potentiel de l'oxydoréduction considérée et le potentiel du dégagement d'hydrogène (d'oxygène) dans des conditions comparables et pour une même densité de courant

$$\Delta_H\varepsilon_R = {}_R\varepsilon_i - {}_H\varepsilon_i \tag{22.2}$$

ou

$$\Delta_O\varepsilon_R = {}_R\varepsilon_i - {}_O\varepsilon_i. \tag{22.3}$$

La notion de dépolarisation a d'abord été introduite du fait que l'électroréduction était considérée comme étant impossible sans l'intervention de l'hydrogène actif, tout comme l'électro-oxydation était inconcevable sans la participation de l'oxygène actif. Le passage à l'état combiné de ces formes actives d'hydrogène ou d'oxygène avec formation du composé correspondant devait, si l'on admettait le mécanisme en question, diminuer inévitablement la valeur absolue du potentiel, c.-à-d. provoquer une dépolarisation. Les corps susceptibles d'entrer en combinaison avec l'hydrogène (ou l'oxygène) ont été appelés *dépolarisants*. Ce point de vue sur la nature des phénomènes d'oxydoréduction a vieilli et il est déjà abandonné par la majorité des chercheurs, alors que le terme de dépolarisation a perdu son sens primitif. A l'heure actuelle, on connaît des réactions de réduction et d'oxydation intervenant aux potentiels plus hauts que les potentiels du dégagement d'hydrogène (ou d'oxygène), c.-à-d. que la valeur de la « dépolarisation » peut être aussi bien positive que négative. La réaction



$$2RCOO^- = R{-}R + 2CO_2 + 2e^-$$

est un exemple des phénomènes de ce genre. Ici l'oxydation anodique des anions des acides carboxyliques conduit aux produits de dimérisation. Ces réactions furent découvertes dès le milieu du siècle dernier, elles sont à la base de la *synthèse de Kolbe*. Elles permettent d'obtenir des molécules organiques complexes d'une structure imposée, en procédant par électrolyse des solutions contenant les sels des acides carboxyliques correspondants. Dans la majorité des cas la synthèse de Kolbe s'opère à des potentiels plus positifs que le poten-

tiel du dégagement d'oxygène au contact d'une électrode donnée. La transition de la réaction de dégagement d'oxygène à la réaction d'électro-oxydation du composé organique n'est donc pas accompagnée en l'occurrence d'une baisse mais d'une augmentation du potentiel d'électrode, si bien que l'effet de dépolarisation est ici inexistant.

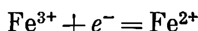
Il arrive souvent qu'au cours de l'oxydation (ou la réduction) électrolytique un rôle important revient également, les phénomènes à l'interface électrode-électrolyte mis à part, aux transformations chimiques se produisant au sein de l'électrolyte. Par conséquent, il faut dans ce cas tenir compte également du volume de l'électrolyte. Pour cette raison, on introduit, outre la densité de courant i, une caractéristique nouvelle du déroulement des phénomènes d'oxydoréduction, la *densité de courant volumique* désignée par j, qui représente l'intensité du courant rapportée à l'unité de volume (généralement à 1 l) de la solution.

22.2. Données expérimentales relatives à la cinétique des réactions de réduction et d'oxydation électrochimiques

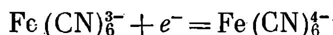
Pour établir la relation entre la valeur de la polarisation d'oxydoréduction et les conditions de l'électrolyse, on a étudié un grand nombre de corps minéraux et organiques. On a étudié la polarisation intervenant dans le rechargement des ions fer, manganèse, thallium, cérium, vanadium, étain, or, platine, titane, tungstène, molybdène, des ions complexes donnés par le fer, tels $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ par le manganèse, tels $Mn(CN)_6^{4-}$, $Mn(CN)_6^{3-}$, MnO_4^{2-}, MnO_4^-, et certains autres métaux. On a étudié la polarisation intervenant dans l'oxydation et la réduction des quinones et des hydroquinones, des composés nitrés, des cétones et des aldéhydes, des composés organiques insaturés, etc.

22.2.1. RELATION ENTRE LA POLARISATION ET LES PROPRIÉTÉS DES CORPS INTERVENANT DANS LES RÉACTIONS DE RÉDUCTION ET D'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUES

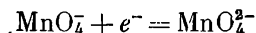
La polarisation d'électrode intervenant dans l'oxydoréduction est d'autant plus élevée que les changements qui s'opèrent dans la structure et la composition des particules sont plus considérables au cours de la réaction de réduction (ou d'oxydation). Ainsi, dans les réactions de rechargement



$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

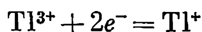


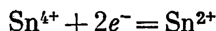
$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$$



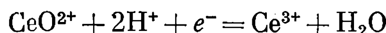
$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$$

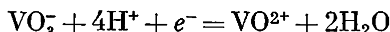
où les changements survenus se ramènent au gain ou à la perte d'un seul électron, la polarisation d'activation est infime. La valeur en sera, dans des conditions comparables, plus grande si la réaction met en jeu deux électrons. Par exemple:


$$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$$

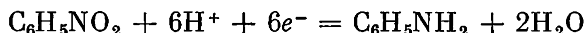

$$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$$

Si une réaction d'oxydoréduction, non seulement donne lieu à un changement du nombre de charges des particules réagissantes, mais encore fait varier leur composition, on observera une nouvelle accentuation de la polarisation d'activation. A titre d'exemples des phénomènes de ce genre, on peut citer le rechargement des ions cérium et vanadium

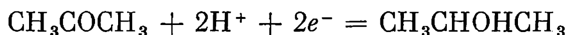

$$CeO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ce^{3+} + H_2O$$


$$VO_3^- + 4H^+ + e^- = VO^{2+} + 2H_2O$$

et l'électroréduction du nitrobenzène


$$C_6H_5NO_2 + 6H^+ + 6e^- = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

et de l'acétone


$$CH_3COCH_3 + 2H^+ + 2e^- = CH_3CHOHCH_3$$

et de nombreuses autres encore.

La facilité avec laquelle se réduit le groupement actif entrant dans la composition du composé organique (la fonction carboxyle ou nitryle par exemple) dépend de la nature des substituants introduits dans la molécule originelle. La réduction donne lieu à une polarisation plus faible si l'on incorpore des substituants électronégatifs du type oxhydrile ou chlore. Elle devient plus difficile si l'on introduit des groupements électropositifs tels que le groupe méthyle (règle d'électronégativité de Shikata et Tachi, 1932).

L'allure de la réduction est influencée, non seulement par la nature du substituant, mais aussi par sa position dans la molécule à réduire. Ainsi, le déplacement maximal du potentiel de réduction des composés nitrés dans le sens positif a été établi dans le cas d'incorporation d'un seul et même substituant en position *ortho*. Toutes ces données relatives à l'influence exercée par la structure sur le phénomène de réduction se rapportent aux électrodes de mercure, elles ont été obtenues par voie polarographique. Avec la mise en œuvre d'une électrode à goutte de mercure, l'électroréduction des corps organiques se voit normalement facilitée au fur et à mesure de l'accroissement de leurs moments dipolaires.

22.2.2. INFLUENCE EXERCÉE PAR LA MATIÈRE DE L'ÉLECTRODE ET SON POTENTIEL SUR LES PHÉNOMÈNES DE RÉDUCTION ET D'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUES

La nature de l'électrode, de même que le degré de développement de sa surface, jouent un rôle important dans la cinétique des phénomènes de réduction et d'oxydation électrochimiques. Cette influence se manifeste particulièrement dans le cas des réactions d'oxydoréduction complexes. On a établi notamment que la réduction de l'acide nitrique au contact du cuivre spongieux fournit presque exclusivement de l'ammoniac, alors qu'au contact du plomb amalgamé elle donne essentiellement de l'hydroxylamine. A une densité de courant égale à 0,24 A/cm², sur une cathode de cuivre il y a absorption de 98,5% de courant pour la formation d'ammoniac et de 1,5 % seulement pour la formation d'hydroxylamine. Or, avec le plomb amalgamé le rendement en courant pour l'ammoniac ne s'élève qu'à 30 % et celui pour l'hydroxylamine est de 70 %. Un autre exemple de l'influence exercée par la matière de l'électrode sur l'électroréduction est donné par la réduction de l'acétone. Cette réaction fournit deux produits finals principaux: l'alcool isopropylique $CH_3CHOHCH_3$ et le pinacol $(CH_3COHCH_3)_2$.

Pendant l'électrolyse d'une solution d'acétone dans l'acide sulfurique, la réduction s'effectue à un potentiel d'environ —0,8 V calculé dans l'échelle d'hydrogène, le rendement en courant maximal pour le pinacol étant observé au contact du plomb et du zinc, alors qu'au contact du cuivre et du nickel la presque totalité du courant est absorbée par la formation de l'alcool isopropylique.

L'influence qu'exerce la matière de l'électrode est parfois attribuée entièrement à la surtension d'hydrogène sur cette matière. En effet, au contact des métaux à haute surtension d'hydrogène, les réactions de réduction ont souvent un taux de conversion plus grand. En outre, sur les électrodes de ce genre on atteint plus facilement les potentiels auxquels se produit la réduction des composés difficilement réductibles. Toutefois, on n'observe en général aucune relation directe entre la valeur de la surtension d'hydrogène sur la matière de l'électrode (ou la valeur du potentiel de cathode) et son activité par rapport aux réactions d'électroréduction. Il y a plus: on a trouvé que certains composés se réduisent mieux aux cathodes à basse surtension et moins bien ou même ne se réduisent point du tout aux métaux à haute surtension d'hydrogène. Cette *électroréduction sélective* des composés organiques est un phénomène répandu (Antropov, 1951). Le *Tableau 47* donne des exemples d'électroréduction sélective. Aux cathodes à basse surtension, celles de platine et de nickel (surtout sous forme de noir ou d'éponge), la réduction intéresse essentiellement les liaisons insaturées isolées dans les composés organiques de la série aliphatique et les doubles liaisons dans le noyau benzénique. En même temps, ces liaisons ne subissent pratiquement

Tableau 47

Réduction sélective des composés organiques aux cathodes variées

Composé	Groupement réductible	Efficacité de la réduction: Pt, Ni	Efficacité de la réduction: Hg, Pb	Principaux produits de réduction
Acétaldéhyde	$-\overset{H}{\overset{\mid}{C}}=O$	—	+	Alcool éthylique
Acétylène	$H-C\equiv C-H$	+	—	Ethylène, éthane
Acétone	$-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-$	—	+	Alcool isopropylique, pinacol
Benzaldéhyde	$-C\langle^{H}_{O}$	—	+	Alcool benzylique
Acide benzoïque	$-C\langle^{OH}_{O}$	—	+	Benzaldéhyde, alcool benzylique
Acide benzoïque	(noyau benzénique)	+	—	Acide cyclohexanique
Vinylacétylène	$H-C\equiv C-$	+	—	Butadiène
Acide oléique	$-\underset{\mid}{C}=\underset{\mid}{C}-$	+	—	Acide stéarique
Aldéhyde salicylique	$-C\langle^{H}_{O}$	—	+	Alcool salicylique
Acide phénylacétique	$-C\langle^{OH}_{O}$	—	+	Aldéhyde phénylacétique
Acide phénylacétique	(noyau benzénique)	+	—	Acide cyclohexanacétique
Phénol	(noyau benzénique)—OH	+	—	Cyclohexanol
Acide oxalique	$-C\langle^{OH}_{O}$	—	+	Acide glyoxylique, acide glycolique

pas d'hydrogénation aux cathodes présentant une haute surtension d'hydrogène, telles que celles de mercure ou de plomb. En revanche, les groupements polaires, telles les fonctions carbonyle et carboxyle, se réduisent aux cathodes à haute surtension d'hydrogène et restent intacts aux cathodes à basse surtension. Sauf exception : les fonctions nitryles et nitrosyles ainsi que les doubles et triples liaisons conjuguées sont susceptibles de se réduire pratiquement à toute cathode.

La variation du potentiel d'électrode au cours de l'électrolyse influe sur l'évolution de l'électroréduction. A mesure du déplacement du potentiel de la cathode dans le sens négatif, il atteint une

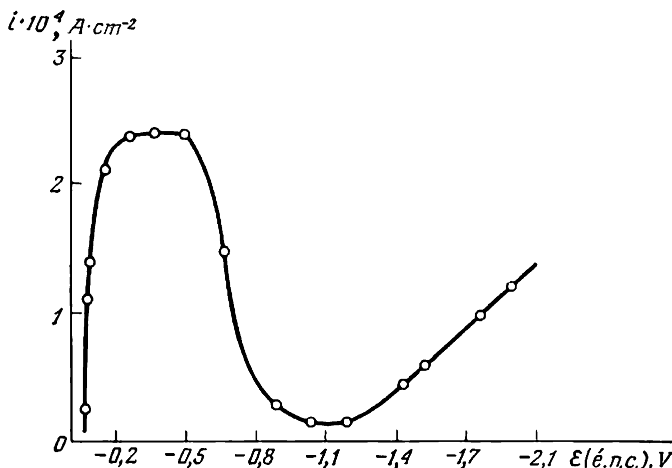


Fig. 85. Courbe de réduction électrochimique des ions persulfate au contact d'une électrode amalgamée tournante ($c_{K_2S_2O_8} = 1 \cdot 10^{-3}$ Eq-g/l; la vitesse de rotation de l'électrode est de 3,8 tr/s)

valeur à laquelle la réaction de réduction * devient possible. Toute nouvelle croissance de la valeur négative du potentiel fait augmenter la vitesse de la réaction de réduction. Aux potentiels suffisamment négatifs la vitesse de réduction décroît et la densité de courant qui lui correspond baisse. Cette relation se manifeste avec le plus de netteté dans le cas de la réduction des anions, notamment lors de la réduction des ions persulfate (fig. 85).

La baisse de la vitesse de réduction est d'autant plus considérable que la concentration de l'électrolyte indifférent est plus faible ; le décroissement du courant débute au voisinage du point de charge

* La réduction de certains composés, notamment de ceux qui renferment une fonction nitryle, débute dès un potentiel qui ne diffère pratiquement pas de la valeur du potentiel mixte s'établissant en présence de ce composé sans intervention du courant extérieur.

zéro du mercure. Si l'on utilise, au lieu du mercure, les électrodes en d'autres matières (celles de platine, de cuivre, de plomb ou de cadmium), les courbes présentent une allure analogue, la chute du courant étant normalement observée à une valeur du potentiel proche du point de charge zéro du métal correspondant. L'existence des effets de ce genre a été mise en évidence également pour l'électroréduction des corps moléculaires et des gros cations.

22.2.3. INFLUENCE EXERCÉE PAR LA COMPOSITION DE LA SOLUTION SUR LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE RÉDUCTION ET D'OXYDATION ÉLECTROLYTIQUES

Pour une valeur donnée du potentiel d'électrode, la vitesse de réduction (ou d'oxydation) électrolytique croît normalement avec l'augmentation de concentration des particules soumises à la décharge. C'est ce qui ressort notamment de la figure 86 qui représente les données relatives à l'électroréduction des ions manganèse trivalents en ions divalents. Toutefois, une relation aussi simple n'est pas observée dans tous les cas. Dans les équations cinétiques décrivant les réactions d'électroréduction (ou d'électro-oxydation), les concentrations des corps de départ peuvent figurer avec des puissances supérieures à l'unité, égales à zéro ou fractionnaires. Un des exemples de ce genre a été donné p. 439 où l'on envisageait la réduction de l'iode dissous en iodure. Dans les équations décrivant la cinétique de l'électroréduction des composés organiques, leur concentration volumique entre normalement avec un exposant fractionnaire.

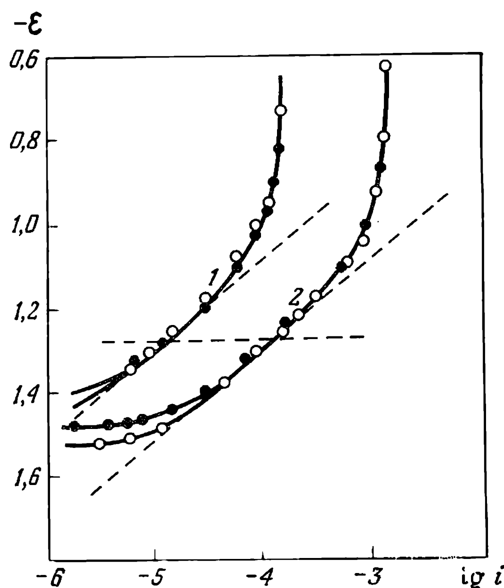


Fig. 86. Courbes potentiel-densité de courant pour l'électroréduction des ions Mn^{3+} au contact de la cathode de platine :
1 — 0,0001 mole/l de Mn^{3+}; *2* — 0,01 mole/l de Mn^{3+}; —○— — 0,001 mole/l de Mn^{2+}; —●— — 0,01 mole/l de Mn^{2+}

Le caractère de la relation entre la vitesse d'une réaction d'oxydoréduction électrochimique et le pH de la solution est influencé par la nature des corps qui participent à cette réaction, ainsi que par

la matière de l'électrode à laquelle elle a lieu. A constance de potentiel, la vitesse d'électroréduction de l'oxygène ne dépend pas du pH de la solution si l'on utilise les électrodes de mercure, d'argent et d'or. La vitesse de cette même réaction réalisée aux électrodes de platine ou de palladium se voit augmenter avec le décroissement du pH. S'il s'agit de l'électroréduction des composés organiques, le pH de la solution peut dans certains cas influer, non seulement sur la vitesse de réaction, mais aussi sur la nature des produits qui en résultent. La cinétique des phénomènes d'oxydoréduction est influencée par la présence en solution de corps étrangers du type ionique et moléculaire. On a établi que la vitesse de réduction des anions croît en présence de cations polyvalents. La relation entre la vitesse des réactions d'oxydoréduction et la nature du solvant est mal connue. Il n'en reste pas moins que les données disponibles témoignent de son existence.

22.3. Théorie des phénomènes de réduction et d'oxydation électrochimiques

La réaction d'électroréduction (ou d'électro-oxydation) comporte en général les étapes suivantes.

1° Transport des particules réagissantes vers l'interface électrode-électrolyte.

2° Adsorption des particules par la surface de l'électrode (ou leur contact avec la surface de l'électrode) avec leur passage simultané (ou préalable) à l'état apte à la réaction.

3° Acte de réduction ou d'oxydation.

4° Désorption des particules formées qui quittent la surface de l'électrode avec leur transformation simultanée (ou ultérieure) en produits finals de la réaction.

5° Eloignement des produits de la réaction à partir de l'interface électrode-électrolyte.

L'étape la plus importante est l'acte de réduction (ou d'oxydation) qui détermine la spécificité des réactions d'oxydoréduction.

22.3.1. VOIES ÉVENTUELLES DE DÉROULEMENT DE L'ACTE D'ÉLECTRORÉDUCTION

L'évolution des réactions d'électroréduction en milieu aqueux et, probablement, dans les solvants protolytiques est liée au mécanisme de dégagement d'hydrogène au contact d'une électrode donnée. Suivant la nature du métal formant électrode et les caractères des particules à réduire, la vitesse d'électroréduction est déterminée par un des stades suivants.

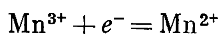
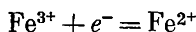
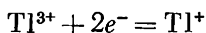
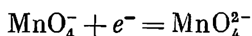
1° Gain d'électrons.

2° Addition des atomes d'hydrogène absorbés.

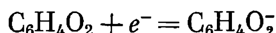
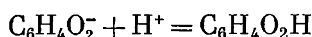
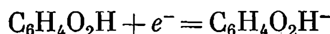
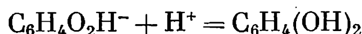
3° Addition des ions hydrogène activés au cours de la décharge.
Vu ce qui vient d'être dit, on peut parler de trois agents réducteurs qui diffèrent de par leur nature: électrons, atomes d'hydrogène et ions hydrogène.

22.3.1.1. Gain d'électrons en tant que stade déterminant la cinétique de l'électroréduction

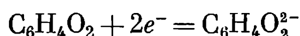
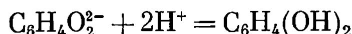
Le cas indiqué par le titre est conforme à la théorie de la décharge lente et se produit vraisemblablement au contact de n'importe quelle électrode. L'acte de décharge comportant le gain d'un ou de deux électrons représente de façon exhaustive la réaction électrochimique globale. A titre d'exemples, on peut citer, entre autres, les réactions de rechargement ionique


$$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

$$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$$

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$$

Ce même stade peut être aussi déterminant dans le cas des phénomènes d'électroréduction plus complexes. Ainsi, on considère que l'électroréduction de la quinone en hydroquinone s'effectue graduellement


$$C_6H_4O_2 + e^- = C_6H_4O_2^-$$

$$C_6H_4O_2^- + H^+ = C_6H_4O_2H$$

$$C_6H_4O_2H + e^- = C_6H_4O_2H^-$$

$$C_6H_4O_2H^- + H^+ = C_6H_4(OH)_2$$

et comporte le gain d'un électron au cours de la première et de la troisième étape avec formation intermédiaire de semi-quinones. Selon d'autres hypothèses, le phénomène en question se fait d'après le schéma


$$C_6H_4O_2 + 2e^- = C_6H_4O_2^{2-}$$

$$C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+ = C_6H_4(OH)_2$$

qui prévoit une addition simultanée de deux électrons. Toutefois, dans les deux cas, en se fondant sur le caractère des relations cinétiques, on considère comme un stade modérateur celui de gain des électrons (un ou deux). Si la vitesse d'électroréduction (ou d'électro-oxydation) est déterminée par le stade de gain (ou de perte) d'électrons, la cinétique en peut être décrite par les équations (16.67) et

(16.68)

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = zFe^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}} \left(\vec{k} c_{\mathrm{Ox}} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} - \overleftarrow{k} c_{\mathrm{R}} e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}}\right),$$

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i^0 e^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}} \left(e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}\right)$$

ou bien, dans le cas d'un éloignement suffisant de l'équilibre, par les équations (16.65) et (16.66):

$$i_c = \vec{i} = zFe^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}} \vec{k} c_{\mathrm{Ox}} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}},$$

$$i_a = \overleftarrow{i} = zFe^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}} \overleftarrow{k} c_{\mathrm{R}} e^{\frac{(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}}.$$

Pour élucider la nature des particules Ox qui sont directement soumises à la réduction, ou des particules R intervenant dans l'acte d'oxydation, dont les concentrations entrent dans les équations cinétiques, on recourt habituellement aux données relatives aux ordres des réactions électrochimiques, déterminés d'après l'équation (16.115):

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_j}\right)_{c',\, T,\, P,\, \varepsilon} = n_j$$

ou

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_j}\right)_{c',\, T,\, P,\, \varepsilon} = n_j. \tag{22.4}$$

Un exemple intéressant d'utilisation de ces équations pour la mise en évidence du mécanisme d'oxydoréduction est donné par les réactions de réduction cathodique des ions manganèse trivalents et tétravalents:



$$\mathrm{Mn^{3+}} + e^- = \mathrm{Mn^{2+}} \tag{22.5}$$

et



$$\mathrm{Mn^{4+}} + e^- = \mathrm{Mn^{3+}} \tag{22.6}$$

Quelques-unes des données relatives à la première des réactions indiquées sont représentées par la figure 86. Les courbes *1* et *2* comportent des portions de Tafel pour lesquelles est valable l'équation (16.65):

$$i = zFe^{\frac{(\alpha z - z_1)F\zeta}{RT}} \vec{k} c_{\mathrm{Ox}} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}}. \tag{22.7}$$

Pour $\zeta = 0$, cette équation peut être mise sous la forme de *

$$i = zF\vec{k} c_{\mathrm{Ox}} e^{-\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}} \tag{22.8}$$

* Il ressort des équations (22.8) et (22.9) que dans les cas où la réduction s'effectue par le mécanisme électronique, la vitesse de la réaction cathodique et la valeur du potentiel d'électrode ne dépendent pas du pH de la solution.

ou, après la prise du logarithme et la résolution par rapport à ε,

$$\varepsilon = b \lg zF\vec{k} + b \lg c_{\text{Ox}} - b \lg \boldsymbol{i}. \qquad (22.9)$$

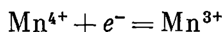
Si, dans la région de Tafel et pour ε = const, on détermine (comme on peut le voir dans la figure 86) les valeurs de lg i correspondant à deux concentrations en ions Mn^{3+}, l'une d'elles étant dix fois supérieure à l'autre, on trouvera que

$$n_{Mn^{3+}_{(c)}} = \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{Mn^{3+}}}\right)_{c_{Mn^{2+}},\, T,\, P,\, \varepsilon} \simeq \left(\frac{\Delta \lg i}{\Delta \lg c_{Mn^{3+}}}\right)_{c_{Mn^{2+}},\, T,\, P,\, \varepsilon} = 1, \qquad (22.10)$$

c.-à-d. que l'ordre électrochimique cathodique de la réaction (22.5), rapporté aux ions Mn^{3+}, est égal à l'unité. La variation de la concentration des ions Mn^{2+}, la teneur en Mn^{3+} demeurant constante, n'influe pas sur la vitesse de réaction pour un potentiel donné, autrement dit

$$n_{Mn^{2+}(c)} = 0. \qquad (22.11)$$

Des calculs similaires, exécutés à partir des données fournies par les mesures de la polarisation au cours de la réaction (22.6)

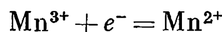


$$Mn^{4+} + e^- = Mn^{3+}$$

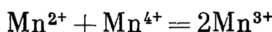
ont montré que

$$n_{Mn^{4+}(c)} = 0.$$

En même temps, la vitesse de la réaction (22.6) croît avec l'augmentation de concentration des ions Mn^{3+}. Un tel résultat qui, de premier abord, paraît paradoxal peut être expliqué si l'on suppose que la réaction (22.6) s'effectue en réalité en deux stades:



$$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$$



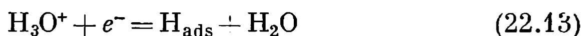
$$Mn^{2+} + Mn^{4+} = 2Mn^{3+}$$

Les particules à réduire sont ici représentées par les ions Mn^{3+}, le gain d'électron par lesquels détermine la cinétique de la réaction dans son ensemble. La disproportionnation ultérieure se déroule par ailleurs à une vitesse plus grande que l'acte de décharge des ions manganèse.

22.3.1.2. Addition des atomes d'hydrogène adsorbés en tant que stade déterminant la cinétique de l'électroréduction

Dans une autre variante, la vitesse d'électroréduction est déterminée par l'addition des atomes d'hydrogène adsorbés aux particules à réduire. Le premier stade est dans ce cas représenté par la décharge des ions hydrogène conduisant aux atomes d'hydrogène

adsorbés



$$H_3O^+ + e^- = H_{ads} + H_2O \qquad (22.13)$$

et le deuxième stade, par leur interaction avec le corps à réduire



$$H_{ads} + Ox = OxH \qquad (22.14)$$

Ce dernier stade détermine la vitesse de la réaction dans son ensemble. Pour la réalisation de ce stade, il est nécessaire que, premièrement, la décharge des ions hydrogène se déroule sans encombre (ou du moins plus facilement que la décharge des particules en cours de réduction) et, deuxièmement, que l'addition de l'atome d'hydrogène à la particule Ox se fasse avec des empêchements moindres que la recombinaison de deux atomes d'hydrogène. Ces conditions doivent être remplies le plus facilement avec les métaux de la mine du platine et ceux de la triade du fer, ainsi qu'avec les autres métaux au contact desquels la recombinaison des atomes d'hydrogène soit représente le stade le plus lent, soit s'effectue à faible vitesse. L'accumulation des atomes d'hydrogène à la surface de ces métaux au cours de leur polarisation cathodique favorise le déroulement rapide de la réaction d'hydrogénation. Avec un tel mécanisme, la réduction électrochimique devient semblable à l'hydrogénation catalytique, à cette différence près que les atomes d'hydrogène sont fournis dans le premier cas par le courant, et dans le second cas, par la dissociation de l'hydrogène moléculaire à la surface du catalyseur. Conformément à l'équation de la réaction (22.14), on peut écrire l'expression suivante pour la densité du courant entretenant la réaction de réduction:

$$i = k_1' \, {}_s c_{Ox} c_H'. \qquad (22.15)$$

Dans le cas d'un recouvrement considérable de la surface de l'électrode par de l'hydrogène, il est nécessaire de prendre en compte la différence entre la concentration superficielle et la concentration volumique de celui-ci. En supposant que l'équation de l'adsorption de Freundlich

$${}_s c_H = k_F c_H^{\beta}$$

est ici valable, où $0 < \beta < 1$, on peut écrire, au lieu de (22.15),

$$i = k_1 \, {}_s c_{Ox} c_H^{\beta}, \qquad (22.16)$$

où $k_1 = k_1' \cdot k_F$.

La substitution de la valeur de la concentration des atomes d'hydrogène, tirée de cette dernière équation, dans la formule de Nernst pour l'électrode à hydrogène donne

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \frac{RT}{\beta F} \ln c_{Ox} - \frac{RT}{\beta F} \ln i. \qquad (22.17)$$

L'application de l'équation thermodynamique du potentiel d'électrode, par laquelle on décrit généralement l'état d'équilibre, est ici justifiée, étant donné que l'on a formulé l'hypothèse sur l'inexistence du retard au stade de décharge. Cette hypothèse équivaut à l'admission que l'équilibre entre les ions hydrogène et les atomes d'hydrogène continue à se maintenir lors de la circulation du courant cathodique. L'équation (22.17) fait ressortir que lorsque la fonction de l'agent d'hydrogénation est remplie par les atomes d'hydrogène, la relation entre le potentiel de l'électrode traversée par le courant et le potentiel de l'électrode réversible à hydrogène, d'une part, et la concentration des ions hydrogène, d'autre part, obéit à une même loi. Les métaux au contact desquels l'électroréduction peut s'effectuer à l'aide des atomes d'hydrogène adsorbés se classent parmi les métaux du premier groupe électrochimique.

22.3.1.3. Addition des ions hydrogène activés en tant que stade déterminant la cinétique de l'électroréduction

Le troisième mode éventuel d'évolution de l'électroréduction correspond au cas où la vitesse de la réaction dans son ensemble est déterminée par l'interaction entre les ions hydrogène présents dans la double couche électrique et les particules à réduire



$$H_3O^+ + Ox = OxH^+ + H_2O \qquad (22.18)$$

alors que le gain d'électron ultérieur



$$OxH^+ + e^- = OxH \qquad (22.19)$$

se fait sans encombre. Le mécanisme d'électroréduction, pour lequel la cinétique de la réaction est déterminée par une protonisation superficielle préalable du composé à réduire, est le plus probable au contact du mercure, du plomb, du zinc et des autres métaux à haute surtension due à la décharge lente des ions hydrogène (ce sont les métaux du deuxième groupe). Les ions hydrogène, tout en se débarrassant en partie, au cours de la décharge, de leurs enveloppes d'hydratation, deviennent plus actifs. Il ressort des courbes potentielles traduisant l'acte de décharge que plus haute est la surtension à un métal donné, plus actifs seront les ions hydrogène dans l'état qui précède la décharge, car le déplacement du potentiel d'une grandeur η équivaut au décroissement de l'énergie de liaison entre l'ion hydrogène et les molécules d'eau d'un produit ηF. Pour les métaux du premier groupe, un tel mécanisme est peu probable, étant donné que, à cause de la chaleur d'adsorption considérable de l'hydrogène et du fait de la faible énergie d'activation de la décharge, ils sont le siège de la décharge des ions presque totalement hydratés. La concentration des ions hydrogène au voisinage immédiat de la sur-

face de l'électrode peut être nettement supérieure à leur concentration à l'intérieur de la solution.

La réaction de décharge des ions hydrogène conduisant à ses atomes adsorbés par le métal



$$H_3O^+ + M + e^- = M - H + H_2O \qquad (22.20)$$

en présence de particules susceptibles de réduction, peut s'effectuer aussi bien par le mode à deux stades avec formation des produits d'addition de l'hydrogène à ces particules. Une telle réaction d'électroréduction peut prédominer si elle est cinétiquement plus avantageuse,

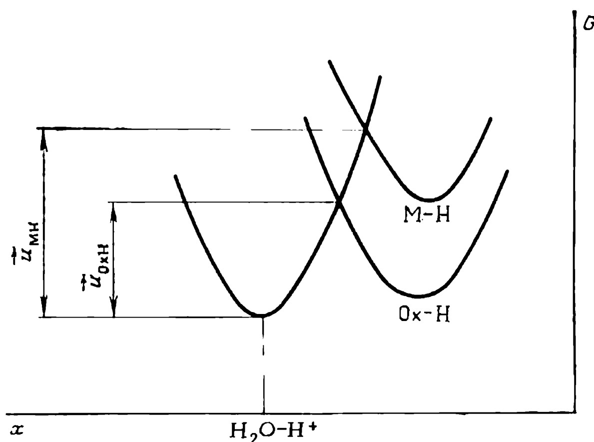


Fig. 87. Décharge de l'ion hydrogène en présence d'un composé organique réductible

notamment si le niveau énergétique du système Ox—H est inférieur à celui du système M—H (fig. 87). La particule en cours de réduction jouera alors le rôle de « pont » facilitant le passage d'un électron de l'électrode à l'ion hydrogène. Si le stade (22.18) est modérateur, on pourra, en se guidant sur la théorie de la décharge lente, écrire l'expression suivante pour la vitesse de la protonisation superficielle :

$$i_c = k_{1s}c_{\mathrm{Ox}s}c_{\mathrm{H}^+}e^{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}}. \qquad (22.21)$$

La résolution de (22.21) par rapport au potentiel, en admettant la proportionnalité entre la concentration superficielle et la concentration volumique des ions hydrogène, conduit à

$$\varepsilon = \mathrm{const} + \frac{RT}{\alpha F}\ln {}_s c_{\mathrm{H}^+} + \frac{RT}{\alpha F}\ln {}_s c_{\mathrm{Ox}} - \frac{RT}{\alpha F}\ln i_c. \qquad (22.22)$$

Dans ce cas, le potentiel d'électrode doit varier avec la concentration des ions hydrogène suivant une règle différente de celle qui était valable pour l'électrode à hydrogène en équilibre.

Les hypothèses sur les trois modes éventuels d'électroréduction et sur la protonisation superficielle en tant que stade déterminant, dans certaines conditions, l'évolution des réactions d'électroréduction et sur la probabilité de réalisation de ce stade aux différentes cathodes ont été exposées dans les travaux d'Antropov (1950-1954). C'est encore lui qui a déduit les équations cinétiques générales pour le cas de protonisation. Ces idées ont été développées considérablement par la suite par d'autres chercheurs qui ont démarqué les notions de protonisation superficielle et de protonisation volumique.

L'hypothèse sur l'évolution éventuelle de l'électroréduction par les différentes voies avec participation au stade modérateur de divers agents réducteurs (dont la nature est liée à celle du stade le plus lent de dégagement d'hydrogène au contact d'un métal donné) permet d'interpréter un grand nombre de données expérimentales. Elle permet notamment d'expliquer l'existence d'une électroréduction sélective (v. *Tableau 47*). La réduction des composés organiques sur les cathodes de platine et de nickel se produit vraisemblablement grâce aux atomes d'hydrogène adsorbés qui s'additionnent sur les liaisons apolaires (du type des doubles ou triples liaisons) unissant les atomes de carbone. Aux cathodes de mercure et de plomb la réduction s'effectue à la faveur des ions hydrogène qui s'additionnent avec une grande facilité aux groupements polaires négatifs (du type des fonctions carbonyles ou carboxyles).

Les caractères divers du déroulement de l'électroréduction au contact du platine et du mercure ont été confirmés par la comparaison des lois établies par voie expérimentale avec les équations (22.9), (22.17) et (22.22) correspondant aux trois mécanismes d'électroréduction éventuels. Ainsi, par exemple, l'électroréduction du nitrobenzène et de l'acétone au contact du mercure comporte un stade intermédiaire de protonisation superficielle. Au contact du platine le nitrobenzène se réduit avec participation des atomes d'hydrogène adsorbés et l'acétone ne se réduit pas.

Des résultats analogues ont été obtenus au cours des recherches sur l'électroréduction de l'oxygène. Cette réaction joue un rôle important dans les phénomènes de corrosion des métaux et dans le fonctionnement des piles à dépolarisation par air. L'intérêt porté à cette réaction s'est particulièrement accentué ces dernières années en rapport avec le problème de transformation directe de l'énergie chimique en énergie électrique à l'aide de piles à combustible. A l'heure actuelle, on a tiré au clair les particularités cinétiques principales de la réduction de l'oxygène en milieux acides et alcalins (Tomachov, Krassilchtchikov, Iofa, Bagotzki, parmi d'autres). C'est ainsi qu'on a trouvé possible de traduire l'électroréduction de

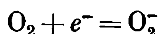
l'oxygène au contact du mercure, de l'argent et de l'or par les équations suivantes:

$$\varepsilon = \text{const} + b \lg c_{O_2} - b \lg i \qquad (22.23)$$

et

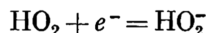
$$\varepsilon = \text{const} + b \lg c_{O_2} - b \lg c_{OH^-} - b \lg i, \qquad (22.24)$$

parmi lesquelles l'équation (22.23) se rapporte aux solutions d'acides, et (22.24), aux solutions de bases. L'équation (22.23) coïncide avec (22.9), déduite pour le cas du gain d'électron le plus lent par la particule réagissante, en l'occurrence par la molécule d'oxygène

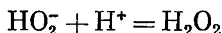


$$O_2 + e^- = O_2^-$$

L'équation (22.24) traduit également le gain d'électron le plus lent, mais par le radical HO_2 résultant de la réaction de réduction et non par la molécule d'oxygène. Le produit final sera le peroxyde d'hydrogène



$$HO_2 + e^- = HO_2^-$$

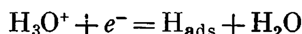


$$HO_2^- + H^+ = H_2O_2$$

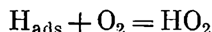
Quand on passe aux électrodes de platine ou de palladium, la cinétique de l'électroréduction subit des modifications considérables. Ici les données expérimentales s'accordent avec l'équation

$$\varepsilon = \text{const} + b^0 \lg c_{H^+} + b^0 \lg c_{O_2} - b^0 \lg i, \qquad (22.25)$$

qui, pour $\beta = 1$, coïncide avec (22.17), déduite en supposant que le stade le plus lent est celui d'interaction des atomes d'hydrogène adsorbés avec les particules à réduire, en l'occurrence avec les molécules d'oxygène:



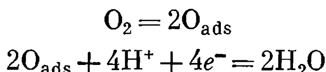
$$H_3O^+ + e^- = H_{ads} + H_2O$$



$$H_{ads} + O_2 = HO_2$$

Les transformations ultérieures du radical HO_2 conduisent de nouveau au peroxyde d'hydrogène. Pour mettre l'équation (22.17) en accord avec la relation expérimentale (22.25), il faut admettre que $\beta = 1$. Cette admission peut en l'occurrence être considérée comme suffisamment bien fondée du point de vue physique. L'égalité $\beta = 1$ traduit la proportionnalité directe entre les concentrations volumique et superficielle de l'hydrogène, ce qui est atteint dans le cas de faible recouvrement de la surface par les particules adsorbées. La réduction cathodique de l'oxygène satisfait à cette condition, car le potentiel d'électrode est dans le cas considéré tellement déplacé dans le sens positif par rapport au potentiel de l'électrode réversible à hydrogène que la concentration superficielle des atomes d'hydrogène doit être très faible.

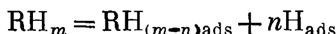
L'électroréduction de l'oxygène s'effectue normalement sans donner lieu à la rupture de liaisons dans la molécule de départ et donne comme produit intermédiaire le peroxyde d'hydrogène. Toutefois, on peut créer les conditions où la réduction électrochimique de l'oxygène suivra une autre voie, celle qui comporte la décomposition de sa molécule en atomes, en évitant le stade d'apparition du peroxyde d'hydrogène:



$$O_2 = 2O_{ads}$$

$$2O_{ads} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

L'électro-oxydation des corps organiques est étudiée beaucoup moins bien que leur réduction cathodique. Ces dernières années seulement, en raison de l'utilisation des corps organiques comme combustible dans les piles à combustible, ce domaine de la cinétique électrochimique est devenu l'objet de recherches poussées. Les données obtenues témoignent que dans l'électro-oxydation, tout comme dans l'électroréduction, un rôle important est joué par la matière de l'électrode. Ainsi, l'électro-oxydation de plusieurs corps organiques, notamment des alcools inférieurs, au contact des métaux du premier groupe électrochimique (platine, nickel) s'effectue par un mécanisme dissociatif avec détachement d'hydrogène (déshydrogénation) et formation d'un radical:



$$RH_m = RH_{(m-n)ads} + nH_{ads}$$

Le radical aussi bien que l'hydrogène adsorbé peuvent subir ultérieurement de nouvelles transformations. Au contact des métaux du deuxième groupe l'électro-oxydation des mêmes corps ne comporte pas le stade de déshydrogénation préalable.

22.3.1.4. Autres voies d'évolution des phénomènes de réduction et d'oxydation électrochimiques

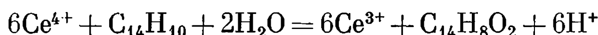
Les trois variantes envisagées n'épuisent pas toutes les voies possibles d'évolution des réactions d'oxydoréduction. Les ions métaux présents en solution peuvent eux aussi faire office d'agents réducteurs (ou oxydants). Dans ce cas, le phénomène à l'électrode se ramène à l'oxydation (ou à la réduction) des ions métaux à valence variable qui ensuite réduisent (ou oxydent) le composé organique. A titre d'exemple, on peut citer l'électro-oxydation de la suspension d'anthracène. Lors de l'électrolyse de cette suspension, la quasi-totalité du courant amené à l'anode est absorbé pour assurer le dégagement d'oxygène. Si, toutefois, on ajoute à la suspension une faible quantité de sels de cérium, de chrome ou de manganèse, on constatera à l'anode l'apparition de l'anthraquinone, outre celle de l'oxygène. La réaction s'effectue vraisemblablement de la manière sui-

vante : les ions métal, notamment les ions cérium, s'oxydent à l'anode



$$Ce^{3+} = Ce^{4+} + e^-$$

puis ils réagissent avec l'anthracène en le transformant en anthraquinone :



$$6Ce^{4+} + C_{14}H_{10} + 2H_2O = 6Ce^{3+} + C_{14}H_8O_2 + 6H^+$$

Les ions céreux qui en résultent s'oxydent de nouveau en ions cériques selon la première équation. On constate donc qu'en l'occurrence seule la réaction intermédiaire, celle de régénération des ions cérium tétravalents, s'effectue, en tant que phénomène électrochimique, à la surface de l'électrode, alors que l'oxydation de l'anthracène se produit au sein de la solution et constitue un phénomène chimique qui ne dépend pas de la valeur du potentiel d'électrode. Le transfert de la réaction de la surface de l'électrode dans le sein de la solution peut être réalisé, non seulement à l'aide d'additifs spéciaux, mais aussi par les participants eux-mêmes : par les radicaux libres et autres particules actives susceptibles d'amorcer une transformation en chaîne. La réaction d'électro-oxydation peut engendrer des composés intermédiaires qui jouent le rôle d'autocatalyseur du phénomène (Khomoutov).

La conception que l'on se fait des phénomènes de réduction et d'oxydation électrochimiques subit une modification notable si l'on admet que dans ces phénomènes interviennent des électrons solvatés e_s^-. Dans ce cas, le premier acte de réduction sera la formation, au voisinage de la cathode, d'électrons solvatés



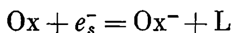
$$e^-_{[M]} + L = e_s^-,$$

et le premier acte d'oxydation sera le détachement d'électron à partir d'une particule oxydée et la solvatation de cet électron



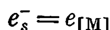
$$R + L = R^+ + e_s^-.$$

Le deuxième acte de réduction sera le gain d'électrons solvatés par les particules à réduire



$$Ox + e_s^- = Ox^- + L$$

et le deuxième acte d'oxydation sera le passage des électrons solvatés à l'anode :



$$e_s^- = e_{[M]}$$

Les transformations ultérieures des particules Ox^- et R^+ dépendent de leur nature et des conditions de réalisation des réactions correspondantes.

La participation des électrons solvatés aux réactions d'oxydoréduction fait qu'elles cessent d'être des phénomènes purement hétérogènes qui ont pour siège l'interface électrode-électrolyte et s'éloi-

gnent à une certaine distance de cette interface vers l'intérieur de la solution. La probabilité de ces réactions et leur éloignement de la surface de l'électrode doivent être les plus grands pour les solvants dans lesquels la durée de vie des électrons solvatés est maximale.

22.3.2. RÔLE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUES

L'adsorption des particules réagissantes par la surface de l'électrode n'est pas une condition *sine qua non* pour le déroulement de toutes les réactions d'oxydoréduction électrochimiques. Toutefois, elle joue en général un rôle important et la théorie des phénomènes d'oxydoréduction ne peut être complète si elle en fait abstraction.

On suppose que même dans les réactions d'oxydoréduction simples (telles que le rechargement ionique), les phénomènes d'adsorption influent sur la cinétique des phénomènes aux électrodes. En effet, au cours de la réaction d'électroréduction les ions à valence supérieure M^h (ions primaires) donnent les ions à valence inférieure M^n (ions secondaires) qui, au régime d'électrolyse choisi, ne subissent aucune nouvelle réduction. Les ions M^n prennent leur naissance au même endroit où se trouvaient auparavant les ions M^h. S'ils ne sont pas éliminés ensuite sans encombre de la surface de l'électrode, la vitesse de réduction baissera du fait de l'obstacle opposé à l'approche des particules réductibles et en raison du décroissement de leur concentration superficielle. Pour pouvoir quitter la surface de l'électrode, les ions secondaires doivent surmonter une certaine barrière due à la différence des niveaux énergétiques qu'ils ont au sein de la solution et au voisinage de l'interface. Mais, étant donné qu'ils peuvent céder leurs places aux ions primaires, la barrière énergétique effective dépendra de la probabilité d'échange et du gain d'énergie lors de l'adsorption des ions primaires, c.-à-d., en dernière analyse, du potentiel et de la charge de l'électrode, ainsi que de la concentration et de la nature des ions. Si la charge positive des ions primaires (ions à réduire) est supérieure à celle des ions secondaires, le déplacement du potentiel dans le sens négatif doit favoriser l'adsorption des ions primaires, ce qui facilite l'évacuation des produits de la réaction. Ces rapports ont lieu lors du rechargement des ions fer Fe^{3+}, Fe^{2+} et thallium Tl^{3+}, Tl^{+} où les difficultés liées à la désorption des ions Fe^{2+} ou Tl^{+} ne sont pas grandes lors de l'électroréduction.

Si dans une réaction d'électroréduction la charge positive des ions primaires est inférieure à celle des ions secondaires, les difficultés dues à la nécessité de désorption de ces derniers doivent être considérables. C'est notamment le cas de la réduction des ions CeO^{2+} en Ce^{3+}. On doit s'attendre aux obstacles les plus grands dans

le cas où les ions primaires sont chargés négativement lors de l'électroréduction, et les ions secondaires, positivement (réduction de l'ion métavanadate VO_3^- en ion vanadyle VO^{2+}). Ces hypothèses sont en accord avec les données expérimentales obtenues pour le rechargement des ions fer, cérium, thallium, vanadium et molybdène.

Un rôle plus important encore est joué par les phénomènes d'adsorption dans les réactions d'électroréduction et d'électro-oxydation des corps organiques. Si l'on faisait abstraction de l'adsorption, il serait impossible d'expliquer le phénomène souvent observé: un ordre apparemment fractionnaire d'une réaction d'électroréduction. On sait qu'un ordre fractionnaire est caractéristique des réactions de catalyse hétérogène qui mettent en jeu des corps adsorbés. L'ordre fractionnaire traduit la différence entre la concentration volumique et la concentration superficielle de ces corps. Il est intéressant de noter sous ce rapport que l'exposant de la concentration volumique de l'acétone s'est trouvé être le même tant dans l'équation cinétique décrivant la réaction de son électroréduction à la cathode de mercure que dans l'équation de Freundlich traduisant l'adsorption de l'acétone sur le mercure. Ce résultat, qui va de pair avec les données obtenues au cours de l'étude de l'influence exercée par le pH sur la cinétique du phénomène, a permis d'établir que la réaction d'électroréduction de l'acétone au contact du mercure dans les solutions d'acides est une réaction de premier ordre aussi bien par rapport à l'acétone qu'aux ions hydrogène. L'évolution des réactions d'électroréduction qui comporte l'adsorption comme stade intermédiaire est plus probable et plus avantageuse du point de vue énergétique même dans les cas où le recouvrement de la surface par les particules du dépolarisant est très faible.

L'adsorption sur la surface de l'électrode dépend de son potentiel ou, plus précisément, de sa charge, ce qui doit influer sur la cinétique des réactions d'électroréduction si elles mettent en jeu des particules adsorbées. Pour élucider le rôle que joue la charge superficielle dans les réactions d'électroréduction, il convient de nous rappeler comment varie l'allure des courbes électrocapillaires sous l'effet des corps tensio-actifs. L'adsorbabilité maximale des corps moléculaires organiques est observée au voisinage du point de charge zéro du mercure (v. fig. 34). A mesure de l'éloignement par rapport à ce point, les composés organiques sont déplacés de la surface du métal et cessent d'influer sur la forme de la courbe électrocapillaire. Soit un potentiel auquel un composé donné est apte à la réduction et qui correspond à une certaine grandeur ε_R (ligne verticale dans la figure 34). Avec une telle valeur du potentiel, la concentration superficielle du composé organique est suffisamment grande, ce dont témoigne la valeur de $\Delta\sigma$. L'accroissement du potentiel cathodique, autrement dit l'augmentation de la surtension, fait diminuer $\Delta\sigma$ et, par conséquent, provoque la baisse de la concentration superfi-

cielle du composé organique qui est responsable de son apparition. Cela fait diminuer, à son tour, la vitesse de la réaction d'électroréduction. Si le potentiel continue de se déplacer dans le sens négatif et que $\Delta\sigma$ devienne égal à zéro, la concentration superficielle du composé organique sera si faible qu'il ne restera plus, sur la surface de l'électrode, de molécules de dépolarisant, sans lesquelles la réaction d'électroréduction est naturellement impossible. Ainsi donc, pour l'électroréduction comptent, non seulement les valeurs du potentiel cathodique et de la surtension d'hydrogène (écart du potentiel à sa valeur d'équilibre), mais aussi les valeurs du potentiel rapporté à une échelle réduite caractérisant la valeur et le signe de la charge portée par la surface du métal.

Soit l'électroréduction d'un composé quelconque au contact des divers métaux, opérée à une seule et même valeur du potentiel cathodique, par exemple —0,8 V si on le calcule dans l'échelle d'hydrogène. On utilise comme cathode le mercure, le plomb, le zinc et l'argent. Tous ces métaux se classent dans le premier groupe électrochimique et, par conséquent, ne diffèrent pas l'un de l'autre par la nature de l'agent réducteur. Toutefois, dans ce cas aussi les conditions d'évolution de la réaction au contact de chacun des métaux se trouvent différentes pour un même potentiel cathodique. Cette différence tient au fait que ni leurs charges, ni le degré d'adsorption du corps à réduire ne coïncident pas en valeur. Les points de charge zéro (v. *Tableau 42*) se situent pour le mercure à —0,2 V, pour le plomb à —0,7 V et pour le zinc à —0,5 V. Pour un même potentiel cathodique (—0,8 V), les potentiels de ces électrodes dans l'échelle réduite seront donc inégaux. Ils seront situés pour le mercure à —0,8 — (—0,2) = —0,6 V; pour le plomb à —0,8 — (—0,7) = —0,1 V et pour le zinc à —0,8 — (—0,5) = —0,3 V. Comme il ressort de la figure 88, pour ces valeurs des potentiels φ, les conditions les plus favorables pour le déroulement de la réaction d'électroréduction sont créées en cas d'utilisation des cathodes de zinc et surtout des cathodes de plomb; les conditions seront beaucoup pires si les cathodes sont de mercure. C'est justement dans cet ordre que diminue la valeur du décrément de tension superficielle $\Delta\sigma$ et, par conséquent, la concentration superficielle du corps à réduire. Or, si l'on met en œuvre le platine, les conditions pour la réduction à son contact deviendront encore moins favorables, car pour le potentiel choisi de —0,8 V son potentiel φ, égal à —0,8 — (+0,2) = 1,0 V, se situe au-delà des limites de l'adsorption perceptible du corps organique *. Lors de l'électroréduction de l'acétone en milieu acide, le rendement en courant maximal est observé dans le cas des cathodes de plomb et

* Pour un même potentiel d'électrode, les conditions de l'électroréduction au contact du platine seront différentes en raison également de la nature tout autre de l'agent réducteur.

de zinc ; il est nettement inférieur pour le mercure et égal à zéro pour le platine.

L'importance de la charge surfacique, non seulement est en rapport étroit avec l'efficacité de la réaction d'électroréduction, mais aussi détermine dans bien des cas la composition de l'ensemble des

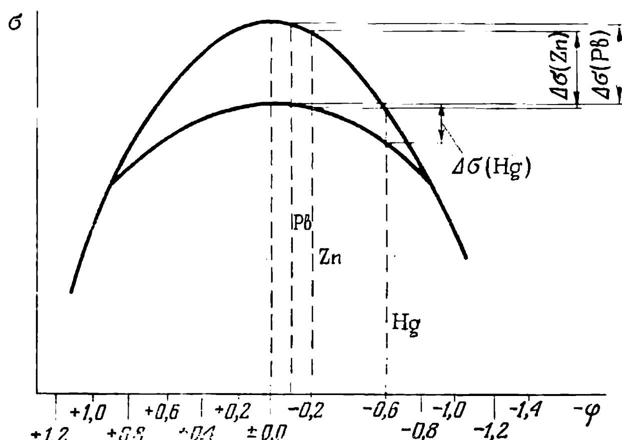
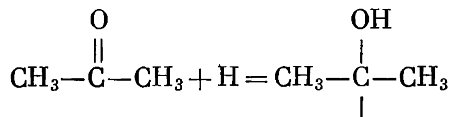


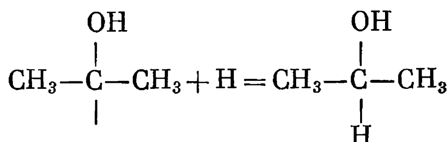
Fig. 88. Influence de la charge portée par la surface de l'électrode sur l'adsorption de composés organiques lors de leur réduction à un potentiel de cathode donné (ε = —0,8 V) :

σ — tension superficielle ; φ — potentiel dans l'échelle réduite

produits qui en résultent. C'est ainsi que l'électroréduction de l'acétone peut fournir deux principaux produits finals : l'alcool isopropylique et le pinacol. Compte tenu que par rapport à l'acétone c'est une réaction de premier ordre, on peut écrire le premier stade de réduction comme suit :

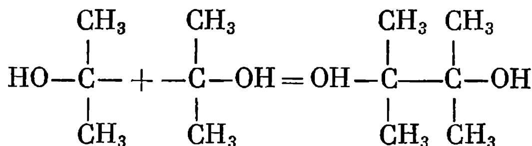


Les radicaux libres formés peuvent ultérieurement se réduire pour donner l'alcool isopropylique



35—0232

ou bien recombiner pour donner le pinacol



Etant donné que la vitesse de formation de l'alcool isopropylique dépend de la concentration superficielle des radicaux en première puissance, alors que la vitesse de formation du pinacol l'est en seconde puissance, un rendement appréciable en pinacol n'est possible que si la concentration superficielle des radicaux libres est suffisamment élevée dans les conditions d'électroréduction. Cette relation est surtout valable pour les cathodes de plomb où le rendement en courant pour le pinacol s'avère en effet le plus grand.

Vu ce qui vient d'être exposé, il est permis de formuler les conclusions suivantes.

1° L'évolution des réactions d'oxydoréduction électrochimiques est fonction, non seulement du potentiel cathodique (la surtension), mais aussi de la charge portée par la surface du métal, qui, en première approximation, est déterminée par la valeur du potentiel φ (écart du potentiel d'électrode du point de charge zéro du métal formant électrode dans des conditions données). La surtension donne alors la mesure du pouvoir réducteur (ou oxydant) de l'électrode dans les conditions considérées, alors que le potentiel φ détermine la concentration superficielle du dépolarisant.

2° L'égalité des potentiels des diverses électrodes n'assure pas à elle seule l'identité des conditions d'évolution de l'oxydoréduction, puisque les points de charge zéro des métaux ne coïncident pas. Une même valeur du potentiel peut correspondre, suivant la position du point de charge zéro du métal formant électrode, aux différentes charges de la surface et, en conséquence, aux différentes conditions de l'adsorption du dépolarisant.

3° Les valeurs des potentiels ε et φ déterminent dans leur ensemble, non seulement l'efficacité, mais aussi le sens de déroulement de l'oxydoréduction électrochimique, ainsi que la composition de l'ensemble des produits qu'elle fournit. La proximité du potentiel de réduction (ou d'oxydation) par rapport au point de charge zéro de l'électrode favorise normalement la formation de produits bimoléculaires de la réaction.

4° L'élévation du potentiel de cathode modifie la charge surfacique et, par voie de conséquence, les conditions d'adsorption sur cette surface. Suivant la nature du dépolarisant, ce facteur fait augmenter ou diminuer la vitesse d'oxydoréduction électrochimique. Pour des écarts considérables au point de charge zéro (un potentiel φ élevé), la concentration superficielle du dépolarisant devient mini-

me et la réaction d'électroréduction peut s'arrêter. Il s'ensuit qu'outre la densité de courant de diffusion limite, une densité de courant d'adsorption limite doit exister elle aussi.

Ces conclusions, formulées par Antropov en 1945, ne sont en rapport ni avec les hypothèses sur la nature du stade le plus lent, ni avec les suppositions spéciales quelconques sur la nature des forces responsables de la variation d'adsorbabilité du dépolarisant en fonction du potentiel. Elles sont fondées uniquement sur les résultats des travaux purement expérimentaux ayant pour objet les phénomènes électrocapillaires, ainsi que sur la théorie de l'échelle réduite des potentiels.

L'influence exercée par la charge de l'électrode sur l'adsorption et sur la cinétique des réactions d'électroréduction peut être aussi exprimée quantitativement, en faisant appel à la théorie de l'échelle réduite et en introduisant dans l'équation cinétique la fonction du potentiel φ:

$$i = k_1 c^{\nu}_{\mathrm{Ox}} e^{-\frac{\alpha z F \varepsilon}{RT}} e^{f(\varphi)}. \qquad (22.26)$$

La forme de la fonction $f(\varphi)$ est définie par la loi régissant la variation de la concentration superficielle des particules en cours de réduction en fonction de l'écart du potentiel d'électrode au point de charge zéro. Pour les composés moléculaires organiques, une expression approchée de cette loi est donnée par les équations de Froumkine (10.39) et de Butler (10.52) qui ont été mises à profit pour présenter l'équation (22.26) sous forme développée. L'équation (22.26) est la première formule cinétique qui comporte, outre le potentiel de l'électrode traversée par le courant, potentiel calculé dans l'échelle d'hydrogène conventionnelle, également son potentiel dans l'échelle réduite, ce dernier étant fonction du point de charge zéro du métal. Un peu plus tard, et sous une autre forme, les formules traduisant le rôle du point de charge zéro dans la cinétique des phénomènes aux électrodes ont été données indépendamment par Heïfetz (1949) et par Bockris et Potter (1952). Vingt ans plus tard, cette question a de nouveau attiré l'attention des électrochimistes et a suscité des travaux nouveaux.

L'influence qu'exerce la charge sur l'adsorption doit se manifester non seulement dans les cas où les réactions électrochimiques mettent en jeu des corps organiques moléculaires. La désorption des anions a lieu pour des écarts encore moindres dans le sens négatif par rapport au point de charge zéro que la désorption des particules non ionisées (v. fig. 34). C'est ce qui a permis de supposer que lors de la décharge des anions le décroissement de la vitesse de réduction doit se manifester d'une façon plus nette encore et peut être réalisé plus facilement que dans le cas de l'électroréduction des molécules organiques.

Une telle chute de courant a été découverte par Krioukova (1949) au cours de l'électroréduction des ions persulfate. Elle a expliqué ce phénomène par la variation de la concentration superficielle des ions persulfate sous l'effet du champ électrique dans la double couche. Cette chute de courant peut être considérée comme la première confirmation expérimentale des suppositions théoriques faites auparavant par Antropov en partant de données fournies par les mesures électrocapillaires. Il faut d'ailleurs souligner que le phénomène qui a été observé par Krioukova et a reçu le nom d'*effet Krioukova* ne se limite pas à une chute de courant. Après une chute de courant jusqu'à une certaine valeur minimale, on observe une nouvelle élévation (v. fig. 85), c.-à-d. le renouvellement de la réaction d'électroréduction. Cette constatation ne découle pas directement des données sur l'électrocapillarité.

La théorie de l'effet Krioukova, suggérée par Froumkine, est fondée sur l'hypothèse que la vitesse d'électroréduction de l'anion est déterminée par le stade de décharge. Si l'on néglige la réaction inverse, on pourra écrire l'équation suivante pour la densité de courant de décharge:

$$i = k'_1 c_{Ox(a)} \exp\left\{-\frac{\alpha(\varepsilon-\zeta)F}{RT}\right\}, \tag{22.27}$$

dans laquelle $c_{Ox(a)}$ est la concentration superficielle des anions; $(\varepsilon - \zeta)$, la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz de la double couche électrique. En faisant appel à l'équation de Stern pour établir un rapport entre la concentration volumique c_{Ox} et la concentration superficielle $c_{Ox(a)}$ des anions et en substituant la valeur de cette dernière dans l'équation (22.27), on peut obtenir

$$i = k_1 c_{Ox}^{*} \exp\left\{\frac{(\alpha+z)F\zeta}{RT} - \frac{\alpha F\varepsilon}{RT}\right\}, \tag{22.28}$$

où z est la charge de l'anion. L'équation (22.28) comporte deux facteurs qui varient en fonction du potentiel. L'un d'eux $\exp\left\{-\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}\right\}$ croît sans cesse à mesure du déplacement de la valeur de ε dans le sens négaif, l'autre $\exp\left\{\frac{(\alpha+z)F(\zeta)}{RT}\right\}$ décroît du fait de la diminution de la diffusion de la double couche. La variation maximale du potentiel ζ est observée au voisinage du point de charge zéro et, de ce fait, son influence devient ici prépondérante, ce qui provoque la chute de l'intensité du courant. A toute nouvelle accentuation de la polarisation cathodique le potentiel réagit plus faiblement et le rôle déterminant revient alors au second facteur, d'où l'augmentation de l'intensité du courant. La théorie de Froumkine explique de la sorte l'apparition de la chute et du relèvement du courant sur la courbe de polarisation. Elle s'accorde également avec les données expérimentales sur l'influence exercée par les électrolytes indiffé-

rents sur l'électroréduction des anions. Toutefois, cette théorie n'est pas en mesure d'expliquer, par exemple, les changements survenant dans l'allure des courbes de polarisation pour la réduction, changements observés quand on passe de tels anions à réduire à tels autres.

On a envisagé jusqu'ici le rôle que l'adsorption joue directement dans le phénomène même de réduction (ou d'oxydation) électrolytique. Ce facteur doit cependant influer aussi sur la cinétique des phénomènes qui sont en compétition avec la réaction précitée, c.-à-d. sur la cinétique du dégagement électrochimique d'hydrogène (ou d'oxygène). La présence de corps adsorbés sur la surface de l'électrode peut augmenter ou diminuer la surtension d'hydrogène (ou d'oxygène), ce qui, à son tour, modifiera les conditions de déroulement de la réduction (ou de l'oxydation). Les idées exposées sont en accord avec ce fait expérimental que les réactions d'électro-oxydation ou d'électroréduction de nombreux corps présentent souvent un rendement en courant considérable aux potentiels nettement supérieurs à ceux auxquels il se produit (pour une même densité de courant) un dégagement d'hydrogène ou d'oxygène à partir des solutions ne contenant pas de «dépolarisant». En particulier, la réalisation de la synthèse de Kolbe est possible justement parce que les composés organiques, à mesure de leur adsorption sur l'électrode de platine, empoisonnent cette électrode, en entravant par là le dégagement d'oxygène et en déplaçant le potentiel jusqu'à une valeur à laquelle l'oxydation des anions des acides carboxyliques peut déjà commencer. L'adsorption des corps organiques aux potentiels aussi positifs et tellement éloignés du point de charge zéro du métal paraît impossible si l'on ne tient pas compte de l'oxydation de la surface. Le point de charge zéro du métal oxydé, comme il a déjà été signalé en ce qui concerne le plomb, est déplacé fortement en sens positif par rapport à sa position pour le métal pur.

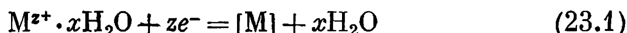
CHAPITRE XXIII

ÉLECTRODÉPOSITION DE MÉTAUX

23.1. Caractéristiques générales des processus

La déposition électrochimique de métaux à partir de solutions aqueuses de leurs composés est à l'origine des procédés électrométallurgiques par voie aqueuse, c.-à-d. des procédés d'extraction de métaux à partir de minerais (*extraction électrolytique*) et leur purification (*affinage électrolytique*) par électrolyse. On obtient et affine en électrométallurgie par voie aqueuse les métaux tels que le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, l'étain, le plomb, l'argent, l'or, le manganèse, etc. L'électrométallurgie par voie aqueuse permet d'obtenir des métaux techniquement purs et, dans certains cas, de traiter efficacement les minerais pauvres. L'électrodéposition de métaux est pratiquée pour protéger le métal de base contre la corrosion grâce aux revêtements en métaux ou alliages métalliques plus résistants, ainsi que pour embellir des objets. En outre, l'électrodéposition de métaux est utilisée pour obtenir des copies et pour reproduire des objets d'art, pour la fabrication de bandes, de tubes sans soudure, de circuits imprimés, etc. La possibilité de mettre à profit le phénomène d'électrolyse avec dépôt métallique pour des besoins pratiques a été découverte en 1837-1838 par Iakobi.

L'électrodéposition de métaux est opérée le plus souvent à partir des solutions de leurs sels simples : les sulfates, les chlorures ou les nitrates. La réaction globale à la cathode sera dans ce cas la décharge des ions métalliques hydratés, suivie de leur incorporation dans le réseau cristallin du dépôt qui se forme à la cathode :



$$M^{z+}\cdot xH_2O + ze^- = [M] + xH_2O \qquad (23.1)$$

On fait aussi largement usage de la déposition du dépôt cathodique de métaux à partir de solutions de leurs ions complexes portant une charge globale positive (ou négative). Dans le cas des solutions, contenant des ions complexes, la réaction globale de déposition cathodique du métal peut s'écrire :



$$MA_x^{z-x} + ze^- = [M] + xA^- \qquad (23.2)$$

où z est la charge du métal dans le complexe.

La déposition électrochimique de métaux à partir des solutions aqueuses se produit toujours à un potentiel plus électronégatif que le potentiel d'équilibre du métal correspondant dans les conditions considérées. La différence entre les valeurs du potentiel de l'électrode traversée par le courant (dans le cas de la déposition cathodique du métal) et du potentiel d'électrode réversible correspondant répond à la polarisation d'électrode:

$$\Delta\varepsilon = {}_{M}\varepsilon_i - {}_{M}\varepsilon_r. \qquad (23.3)$$

La fraction de la polarisation totale, qui n'est pas liée au déroulement le plus lent des phénomènes de transport, est souvent appelée *surtension métallique*. La valeur de la surtension est étroitement liée dans ce cas aussi à la nature du phénomène à l'électrode.

La valeur de la polarisation au cours de l'électrodéposition de métaux, de même que pour les autres réactions aux électrodes, dépend de la densité de courant, en augmentant avec elle. Toutefois, dans le cas considéré le caractère de cette relation s'avère souvent plus complexe. Même s'il s'agit de l'électrodéposition d'un même métal, les résultats des mesures de polarisation peuvent être portés, suivant le domaine des densités de courant utilisées, la composition de la solution et la température, sur les droites dans un des systèmes de coordonnées suivants:

$$\eta - i, \quad \eta - \lg i, \quad \frac{1}{\eta} - \lg i, \quad \frac{1}{\eta^2} - \lg i.$$

L'étude expérimentale de la cinétique de la déposition cathodique de métaux constitue un problème délicat lié à certaines particularités spécifiques de ce phénomène. Au cours de l'électrolyse, la surface de la cathode ne reste pas invariée, elle subit des modifications continues du fait de l'électrodéposition du métal. Le caractère de croissance du dépôt dépend pour beaucoup de la nature du métal et des conditions de l'électrolyse. Pour certains métaux, tels l'argent et le thallium, on observe un phénomène qui leur est propre, celui de formation de cristaux aciculaires et de ramifications arborescentes. En observant la croissance d'un cristal filiforme isolé, on peut constater la variation de son aire de section si le courant varie. Il arrive souvent (fig. 89, *a*) qu'avec l'augmentation d'intensité du courant le filament s'épaissit pour redevenir plus mince en cas de décroissement de celle-ci. La surface qui reçoit le dépôt s'adapte en quelque sorte à l'intensité du courant de façon telle que la densité de courant et, partant, la vitesse linéaire de la croissance du cristal se maintiennent à peu près à un même niveau. On observe aussi fréquemment la formation d'un dépôt stratifié, lorsque le paquet cristallin se déplace à une vitesse déterminée sur la surface de la cathode (fig. 89, *b*). Le métal est dans ce cas déposé non pas sur toute la surface mais seulement sur la pente du paquet qui consti-

tue de la sorte le front effectif de croissance du cristal. En étudiant les conditions de formation du dépôt sur le monocristal d'argent, on a établi que la croissance stable du cristal s'effectue suivant une

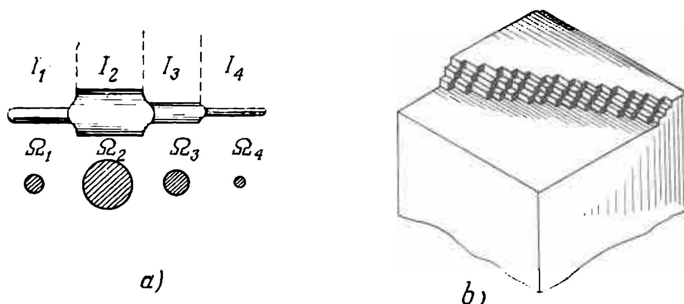


Fig. 89. Formes diverses de la croissance du dépôt cathodique:
a — variation de la section du filament croissant en fonction de la densité de courant

$$\left(\frac{I_1}{\Omega_1}=\frac{I_2}{\Omega_2}=\frac{I_3}{\Omega_3}=\frac{I_4}{\Omega_4}=i\right);$$

b — propagation du dépôt sur la surface de la cathode sous forme d'un gros paquet

ou plusieurs spirales. La figure 90 représente un tableau type de la croissance en spirale du cristal d'argent.

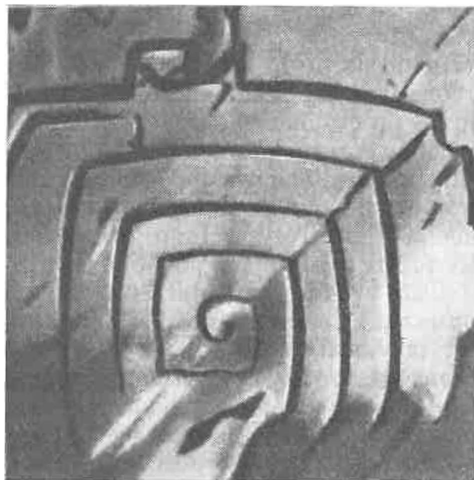


Fig. 90. Microcliché d'une croissance en spirale du cristal d'argent

Les traits originaux propres à la croissance des dépôts électrolytiques de métaux rendent difficile la mesure de la densité de courant ou, en d'autres termes, de la vitesse de la réaction électrochimi-

que. Il importe ici de distinguer la *densité de courant apparente*, c.-à-d. la densité de courant rapportée à l'unité de surface géométrique (visible) de l'électrode, et la *densité de courant effective*, égale au rapport de l'intensité du courant à la surface active, c.-à-d. à la surface effective de croissance du dépôt. Au cours de la formation du dépôt cathodique, la densité de courant effective peut varier pour une même densité de courant apparente.

L'étude de la cinétique de l'électrodéposition de métaux se heurte également aux difficultés qui viennent de l'instabilité du potentiel de cathode dans le temps. Les variations du potentiel et de la polarisation d'électrode ont pour cause, non seulement la modification de la surface active et le changement de densité de courant mais aussi d'autres facteurs. La variation du potentiel dans le temps est particulièrement manifeste s'il s'agit de l'électrodéposition de métaux sur les électrodes fabriquées avec une matière étrangère, lorsque l'électrolyse entraîne la formation d'une phase métallique nouvelle, comme c'est le cas des dépôts de cadmium, de cuivre, d'argent de mercure et de certains autres métaux sur la cathode de platine. Ce phénomène fut découvert par LeBlanc (1910). La variation de surtension avec le temps est aussi observée lors de la déposition du métal sur la cathode constituée du même métal. La figure 91 représente une courbe type polarisation-temps, obtenue pour la déposition de l'argent sur la cathode d'argent.

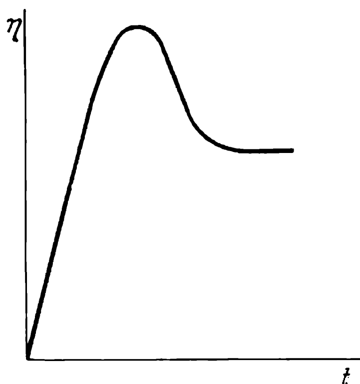


Fig. 91. Variation de surtension dans le temps, observée fréquemment lors de l'électrodéposition cathodique de métaux

Selon la technique traditionnelle de construction des courbes de polarisation, on mesure les potentiels au bout d'un certain laps de temps après le moment d'établissement du courant d'une densité nouvelle. La conséquence en est que pour une même densité de courant on obtient, en conformité avec le caractère de la variation du potentiel avec le temps (v. fig. 91), des valeurs de la polarisation nettement différentes, ce qui rend difficile la confrontation des données obtenues par les divers auteurs.

La nature du dépôt et les conditions de sa formation dans le temps, à intensité du courant constante (ou à potentiel constant), dépendent, non seulement de la nature du métal, mais aussi de la composition de la solution et des impuretés introduites. La présence de corps tensio-actifs, ainsi que d'oxydants divers (l'oxygène dissous

par exemple), influe sur la cinétique de l'électrodéposition de métaux. Suivant le degré de pureté de la solution et la nature des impuretés, peuvent varier le caractère de la croissance des cristaux, le nombre de centres de cristallisation qui prennent naissance par unité de temps et par unité de surface de la cathode, la valeur de la polarisation pour une densité de courant donnée, le caractère de la variation de cette valeur avec le temps, etc. Dans les cas où le rendement cathodique en métal est inférieur à l'unité (métaux électronégatifs, densités de courant élevées) on voit apparaître des complications dues à la variation (le plus souvent, l'élévation) du pH du catholyte conditionnée par le dégagement d'hydrogène. Une alcalinisation de la solution au voisinage de la cathode favorise l'hydrolyse des sels du métal avec formation de ses sels basiques et des hydroxydes qui sont de nature à influer sur l'allure de l'électrodéposition et risquent d'être incorporés dans le dépôt cathodique.

Malgré toutes les particularités du déroulement de la déposition électrochimique de métaux, qui sont à l'origine des graves difficultés s'opposant à la réalisation des expériences et à l'interprétation théorique de leurs résultats, on dispose dès à présent de nombreuses données et on élabore des conceptions bien définies sur la nature de l'électrodéposition. L'obtention de données expérimentales suffisamment fiables a été rendue possible par les progrès des techniques de l'expérience (mise en œuvre de nouvelles méthodes d'investigation qui permettent d'éviter les complications dues aux particularités du réseau cristallin et à la variation du potentiel dans le temps), par la mise au point d'une technique de mesure des surfaces de croissance et, parallèlement, des valeurs de la densité de courant effective, par l'épuration méticuleuse des solutions, etc.

23.2. Influence des divers facteurs sur la déposition cathodique de métaux

23.2.1. RÔLE DE LA NATURE DU MÉTAL

Lors de l'électrolyse des solutions de sels simples, la nature des dépôts cathodiques et la valeur de la polarisation d'électrode sont déterminées en premier lieu par la nature du métal formant le dépôt (*Tableau 48*).

Tous les métaux figurant au *Tableau 48* peuvent être divisés en trois groupes. Dans le premier on classe les métaux qui se déposent à partir des solutions aqueuses soit sans surtension (cas du mercure), soit avec une faible surtension ne dépassant pas, pour des densités de courant ordinaires, des millièmes de volt (argent, thallium, plomb, cadmium, étain). Pour ce groupe de métaux (sauf le mercure), les traits caractéristiques sont : l'instabilité du potentiel dans le temps, un caractère complexe de la croissance du dépôt cathodique et autres

Tableau 48

Rangement des métaux en fonction de leur surtension lors de l'électrodéposition de ces métaux à partir de solutions de leurs sels simples

Caractéristiques	Métal		
	Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn	Bi, Cu, Zn	Co, Fe, Ni
Surtension, V	0 à $n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$
Courant d'échange, A/cm²	$n \cdot 10^{-1}$ à $n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$ à $n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-8}$ à $n \cdot 10^{-9}$
Dimensions linéaires moyennes des grains du dépôt, cm	$\geqslant 10^{-3}$	10^{-3} à 10^{-4}	$\leqslant 10^{-5}$

particularités propres à la déposition cathodique de métaux. Aux densités de courant industrielles, ces métaux donnent des dépôts rugueux à gros grains dont les dimensions linéaires atteignent plusieurs dizaines de microns. Les courants d'échange pour les métaux de ce groupe sont très élevés. C'est ainsi que le courant d'échange entre le mercure métallique et la solution de nitrate de mercure dépasse $4 \cdot 10^{-1}$ A/cm², celui entre l'argent et la solution de nitrate d'argent atteint $1 \cdot 10^{-2}$ A/cm², celui entre le cadmium et la solution de sulfate de cadmium s'élève à $1 \cdot 10^{-3}$ A/cm².

Le bismuth, le cuivre, le zinc constituent le deuxième groupe, intermédiaire entre le premier et le troisième. Ils sont caractérisés par une surtension métallique de l'ordre de plusieurs dizaines de millivolts, par le fait qu'ils donnent des dépôts plus finement divisés (les dimensions moyennes des grains ne dépassent pas 10 μ) et par les courants d'échange inférieurs à ceux des métaux du groupe précédent. Pour le cuivre, par exemple, le courant d'échange au contact d'une solution de sulfate de cuivre est voisin de 10^{-5} A/cm².

Les métaux du troisième groupe présentent la surtension métallique la plus grande qui atteint plusieurs dixièmes de volt. Ces métaux se déposent sur la cathode sous forme de dépôts compacts constitués de fins cristaux. Les courants d'échange sont faibles, se chiffrant à 10^{-8} et 10^{-9} A/cm² pour le fer et le nickel dans les solutions de leurs sulfates respectifs.

Les données résumées au *Tableau 48* se rapportent aux conditions normales de l'électrolyse, lorsque le métal se dépose sur un métal-support polycristallin et donne un dépôt ayant lui aussi une structure polycristalline. La surface de ces dépôts est formée par des faces à indices cristallographiques différents. Suivant le régime d'électrodéposition, telles ou telles faces peuvent prédominer sur

la surface du dépôt. Il importe donc d'élucider si la surtension métallique dépend du type de la face sur laquelle est déposé le métal. Les expériences sur les monocristaux de plusieurs métaux, orientés vers la solution par différentes faces, ont confirmé l'existence d'une telle dépendance. C'est ainsi qu'il ressort du *Tableau 49* (selon Piontelli) que dans le cas des métaux à basse surtension le passage d'une face à une autre entraîne une variation relative considérable de la valeur de la surtension. Par exemple, s'il s'agit du dépôt du plomb, le passage de la face (111) à la face (110) ramène la surtension sur le plomb de 4,4 à $3,0 \cdot 10^{-3}$ V, c.-à-d. la fait diminuer d'à peu près un tiers. Dans le cas du cuivre, l'influence relative exercée par la nature de la face se manifeste plus faiblement, de sorte que la différence maximale des valeurs de la surtension ne dépasse pas 40 %, bien que la variation absolue de la surtension résultant du passage d'une face à une autre soit en l'occurrence plus grande que dans le cas précédent. Pour l'électrodéposition du nickel, la différence maximale des surtensions a été établie pour les faces (111) et (100), lorsqu'elle atteint $33 \cdot 10^{-3}$ V. La nature de la face ne joue pas ici un rôle aussi considérable, étant donné que la variation relative de la surtension ne s'élève qu'à 3 à 4 %. Il découle également du *Tableau 49* que l'importance de la surtension métallique est influencée plus

Tableau 49

Relation entre la valeur de la surtension métallique (mV) et la nature de la face du monocristal à $i = 1 \cdot 10^{-3}$ A/cm² et $t = 25$ °C

Indices de la face	Métal et solution			
	Pb $Pb(ClO_4)_2$ 0,5 M $HClO_4$ 0,5 M	Sn $SnCl_2$ 0,5 M HCl 0,5 M	Cu $Cu(ClO_4)_2$ 0,5 M $HClO_4$ 0,5 M	Ni $NiCl_2$ 10 M H_3BO_3 0,33 M et pH=3,1
(100)	3,0	2,5	35	768
(110)	3,0	4,0	30	809
(111)	4,4		43	819

fortement par la nature du métal que par l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode. Quelle que soit la face sur laquelle est déposé le métal, la surtension de nickel est toujours supérieure à celle de cuivre, et cette dernière est toujours supérieure à celle d'étain ou de plomb.

Le rôle effacé que jouent les facteurs de cristallisation dans les phénomènes de surtension est également confirmé par les données relatives à la cinétique de la déposition cathodique de métaux solubles dans le mercure sur les amalgames correspondants. Les résultats

fournis par l'étude cinétique des réactions d'échange d'ions métalliques entre les amalgames dilués et les solutions de nitrates montrent le décroissement du courant d'échange dans la série suivante:



$$\mathrm{Tl,\ Pb,\ Cd > Cu,\ Zn > Ni}$$

L'allure des courbes potentiel-temps obtenues par Heyrovský à l'aide de polarographie oscillographique montre que le degré de réversibilité des réactions de décharge et d'ionisation au contact des électrodes de mercure (plus précisément, les électrodes à l'amalgame) décroît dans cet ordre de succession



$$\mathrm{Tl,\ Pd,\ Cd,\ Sn,\ Bi,\ Sb,\ Sn,\ Cu}$$

L'ordre dans lequel les métaux sont rangés suivant leur degré d'irréversibilité et, partant, suivant la valeur de la surtension métallique reste pratiquement toujours le même, et cela que le métal se dépose sur une cathode solide en même métal ou sur un amalgame dilué de celui-ci. L'électrodéposition de métaux de la triade du fer sur la cathode de mercure est également accompagnée d'une polarisation nettement supérieure à celle de tous les autres métaux figurant au *Tableau 48*. Elle se déroule en l'occurrence d'une façon moins encore réversible qu'au contact des cathodes solides. Toutefois, ces métaux sont pratiquement incapables de donner des amalgames et leur déposition se produit, en cas d'utilisation des cathodes de mercure, sur de petits îlots cristallins presque toujours isolés.

23.2.2. RÔLE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION

Les recherches systématiques sur l'influence exercée par la composition de la solution sur la cinétique de l'électrodéposition de métaux ont débuté en 1917 avec les travaux d'Izgarychev. Il a été établi que lors de la déposition cathodique de métaux à partir de solutions de leurs sels simples un rôle important revient à la nature de l'anion du sel. L'influence exercée par l'anion sur la valeur de la surtension et sur le caractère des dépôts formés se manifeste pour de nombreux métaux, mais elle se fait sentir particulièrement pour les métaux dont l'électrodéposition ne donne pas lieu à une forte polarisation. La valeur de la surtension décroît normalement quand on passe d'un anion à un autre dans la série suivante:



$$PO_4^{3-},\ NO_3^-,\ SO_4^{2-},\ ClO_4^- > NH_2SO_3^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

et la tendance à la formation de dépôts plus grossiers (à cristaux plus gros) va d'ailleurs en augmentant dans le même ordre de succession. L'influence qu'exercent les anions est facilement comparable aux effets dus aux facteurs cristallographiques. C'est ainsi que le remplacement des solutions de perchlorates par les solutions de sulfamines fait diminuer la surtension lors de l'électrodéposition du plomb à

peu près dans la même mesure que le passage de la face (111) à la face (110).

La présence dans la solution, outre les ions métal en cours de décharge, de cations indifférents fait augmenter la surtension métallique. De tels effets ont été observés lors de l'électrodéposition du nickel, du zinc, du cuivre et d'autres métaux. Dans les solutions aqueuses, les cations indifférents sont les ions hydrogène. L'accroissement de la concentration de ceux-ci conduit le plus souvent à l'augmentation de la surtension métallique. Une élévation considérable de cette dernière est observée en présence de cations tensio-actifs du type de l'ammonium tétrasubstitué.

La forte sensibilité du phénomène d'électrodéposition de métaux à la pureté des solutions permet de conclure que l'addition, non seulement d'électrolyte, mais aussi de tout corps, surtout d'un agent tensio-actif, doit jouer en l'occurrence un rôle considérable. Ainsi, l'introduction dans le bain de zingage d'une quantité infime de gélatine (de l'ordre de 0,005 %) fait changer la valeur de la polarisation cathodique et le caractère des électrodépôts (Izgarychev et Titov, 1917).

L'introduction dans la solution de traces de corps moléculaires et ioniques est un des procédés les plus efficaces pour influencer l'évolution de l'électrodéposition de métaux. De nombreux corps, la plupart du temps des substances organiques, sont susceptibles d'accentuer la brillance des dépôts (*brillanteurs*), d'autres sont capables d'aplanir leur surface (*nivelants*) ou de modifier d'autres caractéristiques, telles que la porosité, la dureté, la fragilité, la capacité d'occlure de l'hydrogène, etc. (Koudriavtsev, Matoulis et coll.).

La *polarisation d'adsorption* découverte par Lochkarev se manifeste par le fait que l'addition de certains corps tensio-actifs (telle la tribenzylamine) à la solution fait changer la vitesse de déposition du métal sur la cathode de mercure et sur les cathodes solides. Premièrement, cette vitesse devient inférieure à celle qui est observée avant l'introduction de l'additif et, deuxièmement, elle devient indépendante, pour un large domaine des potentiels, du potentiel de cathode. Toutefois, dès qu'un potentiel déterminé (normalement très négatif) est atteint, l'action de l'additif cesse de s'exercer. La vitesse de déposition commence à croître rapidement, s'approchant de la valeur qui est considérée comme normale pour ces conditions et qui correspond au courant de diffusion limite. La confrontation des résultats fournis par les mesures de la polarisation sur les cathodes de mercure avec les courbes électrocapillaires et les courbes de capacité différentielle (construites avant et après l'introduction de l'additif) a montré que le potentiel auquel l'action exercée par l'additif cesse de se manifester coïncide avec le potentiel de désorption de cet additif (fig. 92). L'action de l'additif se révèle d'ailleurs spécifique. Les mêmes additifs ou leur combinaison déterminée frei-

nent dans des degrés différents la décharge d'ions variés sur la cathode de mercure. Le phénomène de polarisation d'adsorption est mis à profit pour améliorer la qualité des dépôts galvaniques lors de l'obtention d'alliages par voie électrolytique.

Toutes les données énumérées se rapportent au cas où les métaux sont déposés à partir de solutions de leurs sels simples. Si les additifs minéraux ou organiques donnent des composés complexes avec le métal à électrodéposer, l'allure de la réaction à la cathode s'en

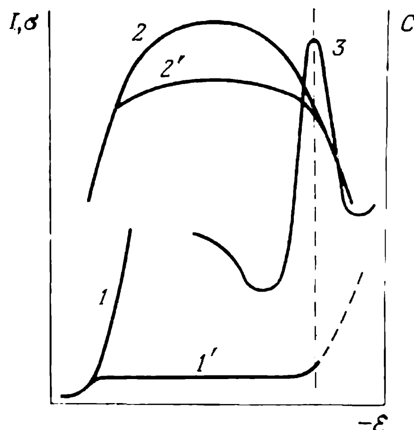


Fig. 92. Schéma illustrant l'essence de la polarisation d'adsorption:
1 — courbes de polarisation pour l'électrodéposition cathodique du métal dans les conditions ordinaires; *1′* — dans les conditions de formation d'un film d'adsorption; *2* — courbes électrocapillaires pour une solution pure; *2′* — pour une solution contenant un corps tensio-actif responsable de la formation du film; *3* — courbe de capacité ayant un pic de désorption de l'additif

trouve profondément modifiée. Tout d'abord, la formation de complexes en solution déplace le potentiel d'équilibre du métal dans le sens négatif du fait de la diminution de la concentration en ses ions libres. L'addition d'un corps M′A (dont les anions sont susceptibles de donner des composés complexes MA_x avec les ions métal M^{z+} à déposer) déclenche dans la solution une réaction de complexation:



$$M^{z+} + xA^- = MA_x^{z-x}, \qquad (23.4)$$

où $(z - x)$ est la charge des ions qui en résultent. La réaction (23.4) a pour *constante de complexation*

$$K = \frac{[MA_x^{z-x}]}{[M^{z+}]\,[A^-]^x}\,. \qquad (23.5)$$

La grandeur inverse est appelée *constante de fragilité du complexe*:

$$K_f = \frac{[M^{z+}]\,[A^-]^x}{[MA_x^{z-x}]}\,. \qquad (23.6)$$

La constante de fragilité traduit l'aptitude du complexe à la dissociation avec régénération des ions primitifs M^{z+} et définit de la sorte leur concentration d'équilibre:

$$[M^{z+}] = K_f \frac{[MA_x^{z-x}]}{[A^-]^x}. \quad (23.7)$$

La réaction de complexation a pour conséquence qu'une certaine fraction des ions M^{z+} (d'autant plus grande que la constante de fragilité est plus petite) sera présente dans la solution sous forme d'ions complexes MA_x^{z-x} et, par conséquent, la concentration des ions métal libres devra diminuer. Cette diminution et, en conséquence, le déplacement du potentiel réversible de l'électrode dans le sens négatif seront d'autant plus considérables que la constante de fragilité est moindre et que la concentration de l'additif est plus élevée. Un choix judicieux des complexants appropriés et de leurs concentrations permet de modifier les potentiels d'équilibre des divers ions métal présents dans la solution de façon à assurer soit leur dépôt simultané sous forme d'un alliage, soit leur séparation la plus complète.

L'apparition de complexes dans une solution influe, non seulement sur les potentiels d'équilibre des métaux, mais encore sur la valeur de la surtension et sur le caractère des dépôts cathodiques. Quand on passe des électrolytes simples aux électrolytes complexes, on observe normalement une augmentation de surtension et une réduction de la taille des grains constituant les dépôts; simultanément, on voit disparaître la tendance à la formation et à la croissance des arborescences. Ainsi, l'argent qui, lors de l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent, se dépose à la cathode presque sans polarisation et donne des dépôts non uniformes et rugueux, peut être obtenu à partir des solutions de cyanures complexes sous forme de dépôts lisses, constitués de cristaux fins.

23.3. Nature de la surtension métallique

La polarisation d'électrode observée au cours de l'électrodéposition de métaux peut être liée soit aux transitions de phase (v. *Chapitre XV*) et n'être autre chose qu'une forme de surtension de phase (formation lente des germes tri et bidimensionnels, diffusion superficielle des adatomes ou des adions), soit à la lenteur du stade électrochimique proprement dit (v. *Chapitre XVI*) et coïncider avec la surtension électrochimique. Dans l'électrodéposition de métaux, un rôle considérable revient aux empêchements survenant au stade de transport ainsi qu'au stade de transformation chimique (v. *Chapitre XIV*) qui précède l'acte électrochimique. Pour cette raison, il est nécessaire, en procédant à l'analyse des phénomènes de déposition cathodique de métaux (surtout s'il s'agit des électrolytes complexes), de tenir toujours compte de la polarisation de concen-

tration, c.-à-d. de la surtension de diffusion et de la surtension chimique ou réactionnelle. Enfin, dans les conditions de la déposition cathodique de métaux, l'état énergétique de l'ion incorporé au dépôt en cours de formation peut être différent de son état dans le réseau cristallin normal du métal considéré et, en règle générale, correspondre à un niveau énergétique plus élevé. Le passage de cet état métastable à l'état normal peut être responsable lui aussi de l'apparition d'une forme particulière de surtension de phase (surtension de cristallisation).

La prédominance de telle ou telle forme de surtension est déterminée par la nature du métal, la composition de la solution, la densité de courant, la température de l'électrolyte. Aux températures ordinaires et en cas d'utilisation d'électrolytes simples, non complexes, la valeur de la surtension varie avec la nature des métaux ainsi que cela est illustré par le *Tableau 48*. Les données expérimentales montrent que l'électrodéposition de métaux situés au début de la série (Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn) est accompagnée seulement d'une polarisation peu élevée, due principalement à la lenteur du stade d'apparition et de propagation de la nouvelle phase. La lenteur du stade électrochimique ne joue pas ici un rôle appréciable. Dans la littérature électrochimique, on appelle souvent ces métaux, pour lesquels la surtension de phase est un trait caractéristique, *métaux normaux*. Par contre, lorsqu'il s'agit du dépôt des métaux situés en fin de la série du *Tableau 48* (métaux de la triade du fer), on observe une polarisation élevée, due principalement à la lenteur du stade électrochimique. Ces métaux, pour lesquels la surtension électrochimique est un caractère distinctif, s'appellent *métaux inertes*. La position intermédiaire tant en ce qui concerne la valeur de la polarisation (la superposition de plusieurs types de surtension est ici la plus probable) est occupée par les métaux tels que Bi, Cu et Zn.

Cette différence des valeurs et des mécanismes de la surtension est, selon Volmer, responsable des caractères divers des dépôts cathodiques formés par les métaux normaux et inertes. Tous les facteurs entraînant le freinage de l'acte de décharge doivent, si l'on se place à ce point de vue, atténuer le rôle relatif des phénomènes de cristallisation et favoriser l'obtention de dépôts uniformes à grains fins. L'accentuation du freinage est atteinte soit en faisant entrer les ions simples dans des complexes plus stables, soit en ajoutant des agents tensio-actifs (si l'adsorption de ces derniers influe le plus sur l'acte de décharge). Le changement de structure des dépôts quand on passe des électrolytes simples aux cyanures, ainsi que le caractère de l'électrodéposition dans les conditions de la polarisation d'adsorption, viennent confirmer ce point de vue.

23.4. Facteurs déterminant la valeur de la polarisation au cours de la déposition cathodique de divers métaux

23.4.1. ÉNERGIE D'UN ION DANS LE MÉTAL ET SON ÉTAT EN SOLUTION

On ne parvient pas jusqu'à présent à élucider tout à fait la question de savoir pourquoi existe-t-il une différence aussi grande quant à la valeur et la nature de la surtension métallique pour les métaux normaux et inertes et avec quelles propriétés des métaux (ou des solutions) est-elle liée. On a entrepris d'expliquer ces phénomènes par les rapports différents entre la solidité des liens qui unissent les ions en solution et dans le réseau cristallin des métaux normaux et inertes. Une telle hypothèse équivaut à l'admission que la décharge met en jeu les ions sous la forme qu'ils ont en solution et que la décharge fait passer l'ion directement à sa position définitive dans le réseau métallique. Si cette hypothèse est admise, l'acte de décharge coïncidera avec la réaction d'électrode globale pour le dépôt métallique, alors les changements énergétiques qui lui correspondent seront conformes au diagramme de Gurney (v. fig. 32). Le minimum de la courbe potentielle de gauche correspondra alors à un état stable de l'ion au sein de la solution et, dans le cas des ions simples, sera déterminé par l'énergie d'hydratation ΔG_{ch} de l'ion. Le minimum de la courbe potentielle de droite traduira la position stable de l'ion dans la couche superficielle du réseau cristallin du métal et sera déterminé par le travail Y qui devra être fourni pour assurer son arrachement du réseau cristallin. L'énergie d'activation de la décharge croît avec l'augmentation de l'énergie d'hydratation de l'ion et avec le décroissement du travail requis pour son extraction. Vu ce qui vient d'être dit, on devrait s'attendre à ce que pour les métaux normaux l'énergie d'hydratation de leurs ions en solution soit plus faible et que le travail d'extraction d'ions du réseau soit plus grand que pour les métaux inertes. Or, les données expérimentales ne confirment pas cette supposition. Ainsi, il ressort du *Tableau 50* que la différence $\Delta G_{\text{ch}} - Y$, de même que les valeurs absolues de l'énergie d'hydratation et du travail d'extraction, est presque la même pour le zinc et le nickel, bien que le zinc se dépose avec une surtension nettement inférieure à celle de nickel. Cela ne veut pas dire que la solidité des liaisons des ions en solution et au sein du métal ne joue aucun rôle, mais on ne peut en donner la mesure par simple confrontation des valeurs de ΔG_{ch} et de Y.

L'insuffisance de cette conception simplifiée découle également des considérations générales. Les valeurs des potentiels standard d'électrode varient parallèlement avec la variation de la différence entre les énergies chimiques d'hydratation des ions en solution et le travail d'extraction d'ions du réseau cristallin. Pour cette raison, on pourrait estimer que la valeur de la surtension métallique doit varier dans le même ordre de succession que la série des tensions des

Tableau 50

Confrontation des valeurs de l'énergie d'hydratation chimique avec celles du travail d'extraction d'ions du réseau cristallin de certains métaux

Caractéristiques, kcal/ion-g	Ions							
	Ag^+	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
ΔG_{ch}	113	425	480	491	448	491	353	479
Y	131	432	409	535	430	472	371	460
$\Delta G_{ch} - Y$	−19	−7	+71	−44	+18	+11	−18	+19

métaux. L'expérience est cependant en désaccord avec cette conclusion. C'est ainsi que le zinc, dont le potentiel standard est égal à —0,76 V, se dépose avec une surtension plus faible que le fer dont le potentiel standard est de —0,44 V. En même temps, la surtension pour la déposition du zinc est à peu près la même que pour celle du cuivre qui est un métal électropositif $\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34$ V).

L'hypothèse que l'électrodéposition de métaux s'effectue, non pas comme une réaction constituée de stades successifs, mais comme un acte élémentaire unique est en contradiction avec tous les résultats obtenus au cours des recherches sur la cinétique des différents phénomènes électrochimiques. Ainsi, en ce qui concerne le dégagement cathodique d'hydrogène, l'admission de cette hypothèse aboutirait à une conclusion, contraire à la réalité, sur l'indépendance de la surtension d'hydrogène par rapport à la nature du métal. Pour pouvoir expliquer la relation entre la surtension métallique et la nature du métal, ainsi que le caractère de l'influence exercée par la composition de la solution sur la valeur de la surtension, il est nécessaire de prendre en considération, non seulement l'état initial et 'état final des ions métalliques, mais également la nature des actes élémentaires. Il faut d'ailleurs tenir compte de l'état et des propriétés des particules réagissantes aux différents stades du processus global.

Nombreux sont les chercheurs qui ont essayé de parfaire la théorie de l'électrodéposition de métaux en faisant appel à des conceptions sur la structure électronique de leurs ions. Une de ces tentatives a été entreprise par Lyons (1954). Selon lui, la valeur de la surtension métallique dépend des structures électroniques des ions qui se déchargent et du métal déposé sur la cathode. La surtension sera alors particulièrement grande dans deux cas. Premièrement, si les aqua-complexes (ou autres complexes) sont formés par les ions en mettant en jeu les électrons gravitant sur les orbites internes (complexes à orbites internes), grâce à quoi les liaisons des ions qui s'établissent en solution sont les plus solides. Deuxièmement,

si la différence entre les structures électroniques de l'ion et du métal est grande ; dans ce cas, il faut une énergie d'activation considérable pour leur réarrangement aux cours de la décharge. Les ions qui se déchargent présentent habituellement une structure différente de celle des ions présents dans la solution. Ce phénomène tient à ce que pendant l'adsorption sur l'électrode il se produit une dissociation partielle de l'ion simple hydraté ou de l'ion complexe. Les liaisons ainsi libérées retiennent l'ion à la surface de l'électrode et le réarrangement de sa structure électronique continue jusqu'au moment de la décharge dans le sens de rapprochement de la structure de l'ion dans le métal. Ensuite, il se produit la décharge suivie soit d'une déshydratation complète de l'ion, soit de la dégradation du complexe et de l'incorporation de l'atome de métal dans le réseau cristallin.

Tous les métaux signalés au *Tableau 48* donnent, selon Lyons, des aqua-complexes à orbites externes, c.-à-d. des complexes dans la formation desquels interviennent les électrons gravitant sur les orbites externes. C'est ce qui rend possible leur électrodéposition à partir des solutions aqueuses, à la différence des métaux tels que le titane, le zirconium et autres, dont les ions sont présents en solution sous forme de complexes à orbites internes. La forte surtension des métaux de la triade du fer est due au fait que la structure électronique de leurs aqua-ions en cours de décharge est nettement différente de celle du métal correspondant. Les structures électroniques des métaux normaux dans le cristal et dans les complexes aqueux sont proches, aussi ces métaux présentent-ils une faible surtension.

Les idées de Lyons traduisent dans une certaine mesure quelques-unes des particularités caractéristiques de la déposition cathodique de métaux. Il est incontestable qu'un rôle assez important doit être attribué dans ces phénomènes à la spécificité de la structure électronique des ions. Toutefois, ce facteur ne suffit pas à lui seul à élucider complètement la nature des phénomènes d'électrodéposition de métaux. La raison en réside tout d'abord dans l'absence de données fiables sur la structure des ions en solution et à la surface de l'électrode, ce qui incite les chercheurs à recourir à des structures hypothétiques. En plus, la théorie de Lyons, même quand elle fait appel à des structures de ce genre, n'est pas en mesure d'expliquer certaines relations établies par voie expérimentale, notamment celles qui ont trait à la déposition de métaux de la mine du platine. Cette théorie fait abstraction de l'influence exercée par la valeur du potentiel d'électrode et la structure de la double couche électrique sur l'électrodéposition de métaux. Enfin, elle n'est pas à même d'expliquer le rôle que jouent dans ce phénomène la composition de la solution et, surtout, les corps tensio-actifs. Le développement ultérieur des conceptions sur le rôle de la structure des ions métalliques en décharge lors de l'électrodéposition de métaux est dû aux travaux de Vlček (1957).

23.4.2. ACTIVITÉ DE LA SURFACE DE LA CATHODE DANS L'ÉLECTRODÉPOSITION DE MÉTAUX

Selon un autre point de vue, la nature et la valeur de la surtension métallique sont fonction de l'état de la surface de la cathode, lequel peut varier d'un métal à l'autre. Une des causes de ces différences réside dans l'éventualité d'un dégagement d'hydrogène et son influence sur le déroulement de l'électrodéposition de métaux. On sait que les électrodépôts de fer, de nickel et de cobalt contiennent toujours une quantité appréciable d'hydrogène. Les inclusions d'hydrogène peuvent être considérées comme une des causes possibles de la déformation du réseau cristallin des dépôts de ces métaux, de l'apparition de contraintes internes dans ces métaux, de l'accroissement de fragilité, etc. L'hydrogène est aussi présent, dans des proportions plus faibles, dans les électrodépôts de cuivre et de zinc. On ne parvient pratiquement pas à le déceler dans les électrodépôts de cadmium ou de plomb. On en déduit que la surtension métallique croît parallèlement à la quantité d'hydrogène inclus dans le dépôt métallique, c.-à-d. que l'hydrogène entrave vraisemblablement la déposition cathodique du métal. On suppose que l'hydrogène joue ici le rôle d'anticatalyseur, en freinant la décharge à la faveur de la formation d'un film superficiel ou d'hydrures de métaux.

Compte tenu de l'influence qu'exerce l'hydrogène sur la cinétique de l'électrodéposition de métaux, il importe de mettre en évidence les facteurs qui sont responsables de la différence des teneurs en hydrogène des divers métaux et qui, par conséquent, sont à l'origine de la variation de l'effet freinant de l'hydrogène quand on passe d'un métal à un autre. Il s'est trouvé qu'il n'existe pas en général de relation directe entre la fraction du courant total dépensée pour le dégagement d'hydrogène et la teneur du métal en celui-ci. C'est ainsi que lors de l'électrodéposition du zinc le rendement en courant pour l'hydrogène est normalement supérieur à celui que l'on observe pour le fer; néanmoins, la teneur du zinc en hydrogène est toujours plus faible et la surtension de dégagement d'hydrogène au contact du zinc est plus basse. Le rangement des métaux par ordre croissant de la surtension de leur déposition correspond à peu près à leur rangement par ordre décroissant de la surtension d'hydrogène. Toutefois, un rôle plus important doit revenir non pas à la surtension d'hydrogène mais au mécanisme de dégagement d'hydrogène au contact d'un métal donné (Antropov, 1952). L'inclusion d'hydrogène dans le dépôt métallique est d'autant plus probable que l'élimination des atomes d'hydrogène adsorbés à partir de la surface métallique est plus lente. Dès lors, les plus grandes quantités d'hydrogène sont décelées dans les dépôts cathodiques de métaux de la triade du fer, pour lesquels le stade de recombinaison des atomes d'hydrogène se déroule lentement.

La présence d'hydrogène adsorbé ou inclus ne peut être tout de même considérée comme un facteur principal, déterminant la spécificité de la déposition cathodique de métaux.

On pourrait aussi chercher la cause des différences entre les valeurs de la surtension métallique et entre les caractères des dépôts cathodiques dans les tendances inégales des métaux à la passivation et dans leurs différents pouvoirs d'adsorption. L'apparition de corps étrangers sur la surface d'un dépôt croissant entrave aussi bien la décharge des ions métalliques que leur incorporation dans le réseau cristallin. Cet effet freinant doit être d'autant plus appréciable que le métal considéré se prête plus facilement à la passivation. Les agents de passivation peuvent être de l'oxygène dissous, des composés organiques présents à titre d'impuretés, des poisons catalytiques, certains ions étrangers qui ne participent pas directement à la réaction d'électrode, etc. La position à part des métaux de la triade du fer, en particulier leur surtension métallique élevée, s'explique, dans cet ordre d'idées, par le fait qu'ils sont sujets à la passivation dans une mesure plus grande que les autres métaux. Pourtant, ce facteur n'est vraisemblablement pas déterminant, lui non plus, et il ne préside pas à l'ordre de succession des métaux d'après la valeur de leur surtension. Même après une épuration très poussée des solutions, en vue de les débarrasser des impuretés et d'en éliminer l'oxygène, la différence entre les valeurs de la surtension métallique pour les métaux inertes et normaux demeure considérable. A noter aussi que le plomb, qui subit la passivation beaucoup plus facilement que le zinc, se dépose à une surtension plus basse.

23.4.3. CHARGE DE LA SURFACE DU MÉTAL DANS LES CONDITIONS DE SA DÉPOSITION CATHODIQUE

L'évolution des phénomènes d'adsorption à la surface de contact métal-électrolyte et, par conséquent, le degré de leur influence sur les processus ayant pour siège cette surface dépendent pour beaucoup du potentiel ou, plus précisement, de la charge du métal.

On considérait auparavant comme un fait bien établi que la surface de la cathode est toujours négative et qu'elle est d'autant plus négative que le métal de l'électrode est moins noble. Ce point de vue, adopté par certains encore à l'heure actuelle, est erroné. La charge de la surface du métal ne dépend ni du rôle que le métal joue dans la réaction électrochimique (il peut être aussi bien la cathode que l'anode), ni de la valeur de son potentiel d'électrode dans des conditions données. La charge de la surface de l'électrode peut être évaluée en faisant appel à l'échelle des potentiels φ, dite aussi échelle réduite, proposée par Antropov. Le potentiel d'électrode dans l'échelle φ est une différence entre son potentiel dans des conditions concrètes données (notamment pour l'électrodéposition de métaux) et le

point de charge zéro correspondant. La valeur du potentiel d'électrode dans l'échelle réduite sert de mesure de la charge de la surface et permet de prévoir les ions dont l'adsorption sera la plus probable dans des conditions données. Cet état de choses peut être illustré en prenant comme exemple la déposition cathodique du nickel, du zinc, du cadmium et du plomb à partir de solutions de leurs sels simples. Tous ces métaux se déposent à des potentiels négatifs (dans l'échelle d'hydrogène) qui, pour des régimes ordinaires de l'électrolyse, sont à peu près égaux aux valeurs suivantes: —0,80 V (Ni et Zn), —0,45 V (Cd) et —0,15 V (Pb). Les valeurs de leurs potentiels dans l'échelle réduite, c.-à-d. leurs charges, peuvent être évaluées si l'on recourt aux données sur les points de charge zéro de ces métaux (v. *Tableau 42*):

$$\varphi_{Ni} = -0,80-(-0,2) = -0,6\ V;$$

$$\varphi_{Zn} = -0,80-(-0,5) = -0,3\ V;$$

$$\varphi_{Cd} = -0,45-(-0,7) = +0,25\ V;$$

$$\varphi_{Pb} = -0,15-(-0,7) = +0,55\ V.$$

Ces valeurs des potentiels φ permettent de conclure que dans les conditions d'électrodéposition le nickel possède la charge la plus négative ; il est suivi du zinc qui est chargé lui aussi négativement, alors que le cadmium et le plomb sont chargés positivement. Au cours de l'électrodéposition, la surface des dépôts de nickel et de zinc doit adsorber de préférence les cations, tandis que la surface des dépôts de cadmium et de plomb adsorbe principalement les anions. Strictement parlant, ces conclusions ne sont valables que pour les solutions exemptes d'ions tensio-actifs capables d'être adsorbés également par la surface métallique portant les charges du même signe. Toutefois, il est permis de les étendre aux solutions contenant des corps tensio-actifs à condition que la spécificité de l'adsorption soit conditionnée par quelques traits caractéristiques de leurs particules et non par les propriétés du métal. Dès lors, en connaissant l'évolution de l'adsorption des corps tensio-actifs ne serait-ce que sur un des métaux, par exemple sur le mercure, on peut, à l'aide de l'échelle réduite, trouver le domaine le plus probable des potentiels, pour lequel on doit s'attendre à l'adsorption des mêmes corps sur la surface de tout autre métal. C'est ce qui permet d'établir dans chaque cas concret leur influence éventuelle sur la cinétique de l'électrodéposition. Soit l'adsorption d'un corps quelconque sur la surface de mercure, adsorption possible jusqu'à un potentiel ${}_{Hg}\varepsilon^{-}_{dés} = -1,0$ V que l'on peut appeler *potentiel de désorption négatif* (il est facile d'établir la valeur du potentiel de désorption au contact du mercure à l'aide de mesures volumétriques ou électrocapillaires). Etant donné que le point de charge zéro du mercure se situe à —0,2 V, le potentiel

négatif de désorption, dans l'échelle réduite, doit être égal à ${}_{Hg}\varphi^{-}_{dés} = -1{,}0 - (-0{,}2) = -0{,}8$ V. En admettant comme première approximation que la désorption débute toujours à une même charge et en mettant à profit les propriétés de l'échelle réduite, il est permis d'affirmer que pour tout métal elle se produira à ${}_{M}\varphi^{-}_{dés}$ égal à ${}_{Hg}\varphi^{-}_{dés}$, c.-à-d. que

$$ {}_{M_1}\varphi^{-}_{dés} = {}_{M_2}\varphi^{-}_{dés} = \ldots = {}_{Hg}\varphi^{-}_{dés}. $$

Il s'ensuit que l'influence exercée par un corps tensio-actif donné sur la cinétique d'une réaction à l'électrode s'arrêtera à un même potentiel φ, quelle que soit la nature du métal. A un potentiel de désorption φ constant d'un composé donné correspondront cependant des potentiels d'électrode tout à fait différents qui dépendent de la nature du métal. C'est ainsi que la désorption du composé choisi aura lieu, à la surface du zinc, à un potentiel ε égal non pas à $-0{,}8$ V (comme c'est le cas du mercure) mais à $-1{,}3$ V, étant donné que

$$ {}_{Zn}\varphi^{-}_{dés} = {}_{Hg}\varphi^{-}_{dés} = {}_{Zn}\varepsilon^{-}_{dés} - {}_{Zn}\varepsilon_{N} $$

et que

$$ {}_{Zn}\varepsilon^{-}_{dés} = {}_{Zn}\varphi^{-}_{dés} + {}_{Zn}\varepsilon_{N} = {}_{Hg}\varphi^{-}_{dés} + {}_{Zn}\varepsilon_{N}. $$

En procédant de la sorte, on peut démontrer que les potentiels de désorption dans le cas du cadmium et du plomb seront égaux entre eux ($-1{,}5$ V). On peut également trouver de la même manière les potentiels du début d'adsorption, en d'autres termes les *potentiels de désorption positifs*. Après avoir établi de la sorte le domaine des potentiels ε pour lequel l'adsorption d'un composé donné sur différents métaux est probable, on peut prédire si ce composé est susceptible d'influencer un phénomène électrochimique concret qui s'effectue à une valeur connue du potentiel d'électrode.

Pour les métaux polycristallins, le domaine de l'adsorption réversible peut être plus étendu que pour le mercure, car aux faces d'un même cristal à indices cristallographiques différents correspondent les travaux d'extraction différents et, par voie de conséquence, les points de charge zéro différents. Dans la pratique, cependant, on observe généralement un phénomène tout à fait contraire : le domaine des potentiels auxquels se produit l'adsorption sur les métaux solides dans les conditions de leur électrodéposition se trouve être moins étendu que celui qui est déterminé à partir des données fournies par les mesures électrocapillaires ou volumétriques au contact du mercure. Cela s'explique par le fait que lors de l'électrodéposition de métaux les corps tensio-actifs additionnés soit s'incorporent au dépôt cathodique, soit subissent des transformations chimiques, c.-à-d. que dans les deux cas ils sont dépensés à une vitesse connue au cours de l'électrolyse et leur adsorption cesse d'être réversible. On voit apparaître la nécessité d'une compensation continue de la perte des corps tensio-actifs dans le catholyte, d'où l'augmentation du

rôle joué par la diffusion. Par suite du contrôle par diffusion et par adsorption, la concentration des corps tensio-actifs au voisinage de la cathode sera inférieure à leur concentration volumique *. Dans ce cas, on peut se faire une certaine idée du domaine de l'adsorption en utilisant la courbe électrocapillaire construite pour une solution dont la concentration volumique en additif est égale à celle qui s'établit au voisinage de la surface de la cathode au cours de l'électrodéposition du métal.

Si le transport des corps tensio-actifs vers le dépôt cathodique en croîssance se fait par le courant limite (contrôle par diffusion), leur comportement électrocapillaire ne jouera qu'un rôle secondaire. Les considérations fondées sur l'échelle réduite des potentiels n'en restent pas moins utiles dans les recherches des additifs et des électrolytes efficaces pour les bains galvaniques et hydro-électrométallurgiques.

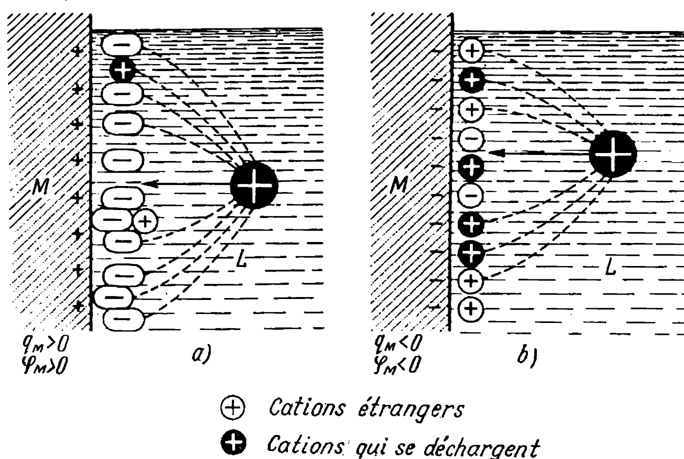


Fig. 93. Modèle simplifié de la double couche à la surface de contact métal-solution pour $\varphi > 0$ (*a*) et pour $\varphi < 0$ (*b*)

La charge de la surface du métal doit également être liée à la valeur de la surtension métallique (fig. 93). Si la charge du métal est positive par rapport à la solution ($\varphi > 0$), la double couche formée dans la solution sera principalement constituée d'anions. Si le métal est chargé négativement ($\varphi < 0$), sa surface attirera à partir de la solution les ions positifs de préférence. Le premier cas est représenté par le système argent-solution de nitrate d'argent, le second, par le système zinc-solution de sulfate de zinc. Si l'on admet

* Le rétrécissement du domaine de l'adsorption sur les métaux solides peut être dû à d'autres facteurs: leur caractère hydrophile plus prononcé, la superposition de la non-homogénéité énergétique à l'effet de répulsion mutuelle, etc.

en effet que les activités des ions de chacun de ces métaux sont unitaires, leurs potentiels ε auront les valeurs standard et les potentiels seront égaux à

$$_{Ag}\varphi = {_{Ag}\varphi^0} = {_{Ag}\varepsilon^0} - {_{Ag}\varepsilon_N} = 0,8-(-0,7) = 1,5 \text{ V}$$

et

$$_{Zn}\varphi = {_{Zn}\varphi^0} = {_{Zn}\varepsilon^0} - {_{Zn}\varepsilon_N} = -0,76-(-0,5) = -0,26 \text{ V}.$$

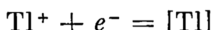
Soit la déposition des métaux correspondants sur ces électrodes. Dans le premier cas (déposition de l'argent), la décharge des ions positifs est favorisée par les forces d'attraction s'exerçant entre eux et les anions adsorbés par la cathode (tout comme la grille positivement chargée accélère le mouvement des électrons dans un tube radio à trois électrodes). A un faible déplacement du potentiel dans le sens négatif correspond une vitesse considérable de décharge. Il en résulte que même aux densités de courant élevées la surtension reste peu importante. Dans le second cas (déposition du zinc), non seulement l'effet accélérateur des anions est inexistant, mais on peut même voir apparaître un effet freinant des cations étrangers s'ils sont présents dans la solution à côté des ions zinc. L'apparition de l'effet freinant devient compréhensible si l'on tient compte du fait que vers le moment d'établissement du courant, dans la double couche sont présents les ions métal et des cations étrangers, par exemple les ions hydrogène. Dès l'établissement du courant, les ions métal commenceront à se décharger (dans les conditions où la déposition du métal est le phénomène principal à la cathode) et leur nombre dans la double couche diminuera, alors que le nombre des cations étrangers qui ne subissent pas, eux, la décharge demeurera inchangé. La perte de charges positives doit être compensée par l'entrée de nouveaux cations dans la double couche et ces nouveaux cations peuvent être aussi bien les ions métal que les cations étrangers. Ainsi donc, avec un déplacement du potentiel dans le sens négatif (qui se traduit par une augmentation de la charge négative de la surface métallique), la proportion des cations qui se déchargent dans la double couche diminuera, tandis que la proportion des cations étrangers et la charge positive totale de la « grille cationique » augmenteront. L'arrivée des cations métal sera de la sorte entravée et le processus de décharge nécessitera une surtension plus grande. Lorsqu'il s'agit de la décharge d'anions complexes, comme c'est le cas des cyanures utilisés comme électrolytes dans l'argentage et le zingage, les proportions s'inversent. La grille « anionique » exerce en l'occurrence un effet freinant et non un effet activant.

L'existence de tels effets est confirmée par des faits expérimentaux (décroissement de la surtension métallique avec l'augmentation de l'activité superficielle des anions du sel de métal, accroissement de la surtension métallique avec l'augmentation de concentration

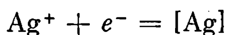
des ions hydrogène et, en cas d'introduction de cations tensio-actifs, accroissement sensible de la surtension d'hydrogène quand on passe d'une surface métallique positivement chargée à une surface négativement chargée, etc.). Tous les métaux normaux (Hg, Ag, Tl, Pb, Cd), pour la déposition desquels la surtension est minime, sont chargés positivement par rapport aux solutions de leurs sels simples ($\varphi > 0$), alors que tous les métaux, dont la déposition est caractérisée par une surtension élevée (métaux de la triade du fer), sont chargés négativement ($\varphi < 0$). Pour cette raison, quand on étudie les phénomènes d'électrodéposition de métaux, il faut tenir compte de la charge portée par la surface de l'électrode, bien que la valeur de celle-ci ne détermine pas toutes les particularités de ces phénomènes. Ainsi, par exemple, on ne parvient pas à expliquer la forte différence des valeurs de la surtension pour les dépositions du zinc et du nickel, métaux possédant, en état d'équilibre, des charges négatives à peu près égales de la surface. De même, la déposition du cuivre, si l'on en juge d'après la valeur de son potentiel φ, devrait se produire avec la même facilité que la déposition du cadmium ou du plomb, alors que les données expérimentales sont en désaccord avec cette présomption.

23.4.4. AUTRES CAUSES ÉVENTUELLES DE L'APPARITION DE LA SURTENSION MÉTALLIQUE

L'impossibilité d'expliquer toutes les particularités cinétiques de l'électrodéposition de métaux en se plaçant à un point de vue unique incite à chercher d'autres modes d'interprétation de ces phénomènes et de faire appel, faute d'une théorie générale, à des hypothèses particulières. Ainsi, certains auteurs croient que la surtension accompagnant la déposition de métaux est liée au nombre d'électrons intervenant dans un acte de décharge élémentaire (Heyrovský). On suppose d'ailleurs que les réactions mettant en jeu un seul électron s'effectuent pratiquement sans freinage. Dans les cas où un seul électron intervient dans l'acte de décharge (ou lorsque la réaction peut être divisée en plusieurs stades successifs mettant en jeu un seul électron), la surtension doit être faible. Si la décharge des ions métal fait intervenir deux électrons à la fois, on doit s'attendre à l'apparition d'une surtension métallique élevée. Conformément à ces conceptions, la faible surtension observée lors de la déposition du thallium et de l'argent s'explique par le fait que la réaction de réduction nécessite la participation d'un seul électron:



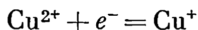
$$Tl^+ + e^- = [Tl]$$



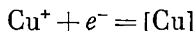
$$Ag^+ + e^- = [Ag]$$

La surtension métallique peu élevée propre au cuivre et au zinc est expliquée par l'éventualité de déroulement de la décharge en deux

stades monoélectroniques:

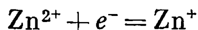


$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$$

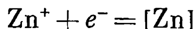


$$Cu^+ + e^- = [Cu]$$

et

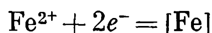


$$Zn^{2+} + e^- = Zn^+$$



$$Zn^+ + e^- = [Zn]$$

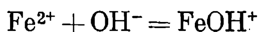
Lorsqu'il s'agit des métaux de la triade du fer, la décharge se fait avec gain simultané de deux électrons



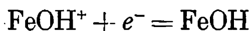
$$Fe^{2+} + 2e^- = [Fe]$$

ce qui a pour effet la faible vitesse de ce processus (la probabilité du gain simultané de deux électrons est peu élevée) et la forte surtension.

On a cependant remarqué depuis longtemps que la vitesse d'électrodéposition et la vitesse d'électrodissolution de métaux de la triade du fer dépendent du pH de la solution et de la présence d'impuretés dans celle-ci. Burstein, Kabanov et Froumkine ont émis (1947) l'hypothèse sur la participation directe des ions oxhydrile à la cinétique de ces phénomènes. Selon eux, les ions OH^- jouent en quelque sorte le rôle de catalyseur. Le mécanisme des réactions de déposition cathodique et de dissolution anodique du fer, du cobalt et du nickel avec formation de particules intermédiaires du type de FeOH, $FeOH^+$ ou $Fe \cdot FeOH^+$ a été envisagé par la suite par Heisler, Bockris, Fischer et Lorenz, parmi beaucoup d'autres. On a proposé plusieurs schémas expliquant les données expérimentales telles que le caractère de la relation entre la vitesse de réaction et le pH, la pente lente de la droite de Tafel pour les solutions pures d'acide sulfurique, cette pente qui devient plus rapide quand on passe aux solutions d'acide chlorhydrique et en cas d'introduction de corps tensio-actifs, etc. A titre illustratif, on peut citer le schéma de Bockris



$$Fe^{2+} + OH^- = FeOH^+$$



$$FeOH^+ + e^- = FeOH$$



$$FeOH + e^- = [Fe] + OH^-$$

dans lequel le processus de déposition du fer est divisé en un stade chimique et deux stades électrochimiques, la vitesse de la réaction globale étant déterminée par le transfert du premier électron (deuxième stade).

CHAPITRE XXIV

DISSOLUTION ÉLECTROCHIMIQUE ET PASSIVITÉ DES MÉTAUX

La dissolution électrochimique des métaux comprend deux groupes principaux de phénomènes: la *dissolution provoquée* (forcée) sous l'effet du courant extérieur (dite aussi *dissolution anodique* des métaux) et la *dissolution spontanée* par suite de l'interaction chimique avec le milieu ambiant. La dissolution spontanée du métal, ainsi que sa dissolution anodique, est couramment appelée, au cas où ces phénomènes sont indésirables, *destruction corrosive* ou *corrosion des métaux.* Les deux groupes de phénomènes présentent aussi bien des traits communs que des traits spécifiques et l'on observe souvent une superposition de l'un d'eux à l'autre.

24.1. Dissolution anodique des métaux

24.1.1. CARACTÉRISTIQUE GÉNÉRALE DU PROCESSUS

Les anodes métalliques sont couramment utilisées dans l'industrie électrochimique et les exigences présentées à ces anodes varient suivant le procédé.

1° L'anode doit se dissoudre quantitativement avec formation d'aqua-ions (ou ions complexes) ayant une seule et même valence. A cette exigence doivent satisfaire les anodes quand il s'agit de l'obtention de certains revêtements galvaniques, comme c'est le cas des opérations de cuivrage, de nickelage ou de zingage. Si le cuivrage est opéré dans des bains acides, il est indispensable que le cuivre se dissolve sous forme d'ions divalents. La réaction



$$Cu = Cu^+ + e^-$$

est ici indésirable, car l'accumulation d'ions cuivre monovalents au-delà de la concentration d'équilibre entraîne la précipitation du cuivre métallique sous forme de poudre, à la suite de la réaction de disproportionnation



$$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$$

La présence de cette poudre qui vient se plaquer contre la surface de la cathode fait que les dépôts finalement obtenus ne sont pas lisses (qualité imposée par la galvanoplastie) mais rugueux.

2° La dissolution anodique doit être *sélective*, c.-à-d. que l'un des constituants du matériau formant anode doit se dissoudre quantitativement (souvent sous forme d'ions déterminés), alors que ses autres constituants ne doivent pas se dissoudre. A titre d'exemple de ces processus, on peut signaler l'affinage électrolytique du cuivre. Ce dernier se dissout en l'occurrence sous forme d'ions cuivriques, alors que les métaux nobles restent à l'état intact et s'accumulent sur le fond de la cuve et forment ce qu'on appelle *boue anodique*.

3° L'anode doit se dissoudre avec formation sur sa surface de produits solides très adhérents qui résultent de l'interaction de ses ions avec d'autres ions présents dans la solution ou avec l'oxygène se dégageant à l'anode. Comme exemples de ces processus on peut citer l'anodisation de l'aluminium, le brunissage de l'acier, le chargement du pôle positif de l'accumulateur au plomb, la phosphatation, etc.

4° L'anode doit se dissoudre avec aplanissement simultané de sa surface qui doit d'ailleurs acquérir une brillance (électropolissage des métaux). La dissolution quantitative de l'anode n'est pas ici obligatoire et une partie du courant peut être dépensée pour le dégagement d'oxygène.

5° L'anode ne doit pas se dissoudre et le seul phénomène à l'électrode est celui de dégagement gazeux, le plus souvent le dégagement d'oxygène. Cette exigence est présentée aux anodes quand il s'agit de l'électrolyse de l'eau, l'électro-extraction du zinc, le chromage, l'électrolyse des solutions de chlorures de métaux alcalins. Dans ce dernier cas, outre la résistance chimique, l'anode doit favoriser le dégagement de chlore et défavoriser le dégagement d'oxygène.

Si, sous l'effet du courant extérieur, la quantité du métal dissous est supérieure à celle calculée à l'aide des lois de Faraday, on en déduira qu'à la dissolution anodique du métal est superposée sa dissolution spontanée, autrement dit qu'il y a corrosion simultanée du métal. Si l'anode, qui doit dans des conditions données être stable, se dissout en réalité sous l'effet du courant extérieur (ou par suite de l'interaction avec le milieu ambiant), on en déduira que, parallèlement à la dissolution anodique, il y a corrosion.

Laquelle des variantes envisagées du comportement anodique des métaux aura lieu, cela dépend de la nature du métal lui-même et de la composition de la solution, notamment du pH. La densité de courant et la température jouent également un rôle considérable en l'occurrence. Un même métal peut être, suivant les conditions concrètes, tantôt une anode soluble, tantôt une anode stable.

Une estimation du comportement probable de chaque métal dans des conditions voisines de l'état d'équilibre peut être faite à l'aide des diagrammes potentiel-pH (*diagrammes de Pourbaix*). Ils permettent d'établir les domaines les plus probables, du point de vue thermodynamique, de potentiel, de pH et de concentration en ions métal-

liques, qui correspondent aux divers comportements électrochimiques du métal considéré. Il ressort notamment du diagramme ε-pH pour le zinc (fig. 94) que dans la région de solutions acides, pour les potentiels supérieurs à ceux de la droite *1*, le zinc se dissout pour donner des ions hydratés Zn^{2+}_{aq}. Vers le moment où le pH devient égal à 6,5, il y a possibilité de formation d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, produit difficilement soluble, et la dissolution du zinc se trouve entravée. Le domaine d'existence de l'hydroxyde est délimité par les droites *2*, *3* et *4*. Au pH = 14, le zinc de nouveau passe facilement dans la

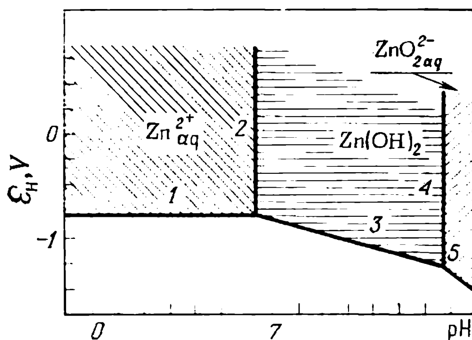


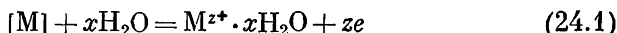
Fig. 94. Diagramme simplifié de Pourbaix pour le zinc

solution, mais cette fois sous forme d'anions $ZnO_2^{2-}{}_{aq}$, facilement solubles en milieux alcalins et ne pouvant opposer des obstacles à la dissolution anodique du zinc ou à la corrosion de celui-ci. Ce domaine est délimité par les droites *4*, *5* et l'axe des ordonnées. Au-dessous de la droite brisée *1-3-5* est situé le domaine de stabilité du zinc, où les considérations d'ordre thermodynamique ne permettent pas de s'attendre au passage du zinc dans la solution. La figure 94 se rapporte au cas particulier où l'activité des ions zinc en solution se chiffre à 10^{-2} mole/l. Pour toute autre valeur de l'activité, la disposition respective des zones subira des modifications. Pourbaix et ses collaborateurs ont établi les diagrammes de ce genre pour la plupart des métaux et plusieurs alliages, et cela pour quatre valeurs de l'activité des ions métalliques: 10^0, 10^{-2}, 10^{-4} et 10^{-6} mole/l.

24.1.2. DISSOLUTION ANODIQUE DES MÉTAUX AVEC FORMATION DE COMPOSÉS FACILEMENT SOLUBLES

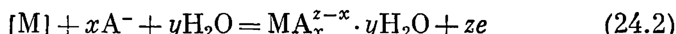
La dissolution anodique d'un métal avec passage de celui-ci dans la solution sous forme d'ions hydratés simples (ou complexes) est pour une bonne part l'inverse de la déposition cathodique de métaux. Le phénomène à l'anode débute par la destruction du réseau cristal-

lin et se termine par la formation d'ions métal en solution ; au lieu des stades de formation du réseau cristallin on voit apparaître les stades de destruction de ce réseau ; au lieu de la décharge des ions, l'ionisation des atomes de métal, et ainsi de suite. La réaction globale de dissolution anodique d'un métal, en cas où elle conduit à des ions hydratés simples, peut s'écrire sous forme de l'équation suivante



$$[M] + xH_2O = M^{z+} \cdot xH_2O + ze \qquad (24.1)$$

ou bien, si elle fournit des ions métal complexes,



$$[M] + xA^- + yH_2O = MA_x^{z-x} \cdot yH_2O + ze \qquad (24.2)$$

Les métaux se dissolvent normalement à l'anode aux potentiels plus positifs que les potentiels d'équilibre correspondants, c.-à-d. que leur dissolution est accompagnée d'une polarisation anodique. La valeur de cette dernière peut être déduite à partir de l'équation

$$\Delta\varepsilon = {}_{\text{anode}}\varepsilon_i - \varepsilon_r, \qquad (24.3)$$

où ${}_{\text{anode}}\varepsilon_i$ est le potentiel du métal dans les conditions de dissolution anodique à une densité de courant i.

L'apparition de la polarisation anodique peut être attribuée à la lenteur soit du stade de transport, soit du stade de dégradation de la phase solide, soit du stade d'ionisation qui représentent l'inverse des stades correspondants du phénomène à la cathode. Pour la déposition cathodique de métaux, la lenteur du transport, c.-à-d. une vitesse initiale insuffisante de transfert des ions à décharger à l'électrode, fait déplacer le potentiel d'électrode dans le sens négatif. Pour la dissolution anodique, la lenteur du stade d'élimination entraîne l'accumulation au voisinage de l'électrode des ions passés dans la solution et, par conséquent, fait déplacer le potentiel d'électrode dans le sens positif.

Une situation analogue doit être observée dans le cas d'un lent déroulement d'autres stades. C'est pourquoi, si l'on n'est pas trop éloigné de l'état d'équilibre, on constate une certaine symétrie de l'évolution de la déposition cathodique de métaux et de leur dissolution anodique. Ainsi, par exemple, la polarisation anodique pour le mercure, l'argent, le thallium et le cadmium se trouve être voisine en valeur de la polarisation cathodique pour ces mêmes métaux, à égalité des densités de courant à la cathode et à l'anode, c.-à-d. à égalité des vitesses de déposition et de dissolution. Pour ces métaux la variation de la surtension anodique et cathodique avec l'augmentation de la densité de courant obéit aussi à une même loi.

Cette analogie se manifeste également par le caractère des changements survenant à la surface du métal au cours de sa déposition et sa dissolution.

L'énergie requise pour l'élimination d'un élément structural quelconque du réseau cristallin dépend de son emplacement sur la

surface du cristal (fig. 95). Les liaisons les moins tenaces sont caractéristiques des éléments structuraux disposés dans les angles du cristal où chacun d'eux n'est entouré que de trois voisins les plus proches. Le passage d'un tel élément structural du réseau métallique dans la solution est encore facilité du fait qu'il peut entrer en contact avec le plus grand nombre de molécules d'eau, étant donné que ses trois côtés sont orientés vers la phase liquide. Pour éliminer un élément structural de l'arête du cristal, il faudra vaincre la résistance opposée par ses liaisons avec quatre voisins; enfin, dans le cas où l'élément est disposé à la face même du cristal, le nombre de ses voisins les plus proches s'élèvera à cinq. L'approche des molécules d'eau

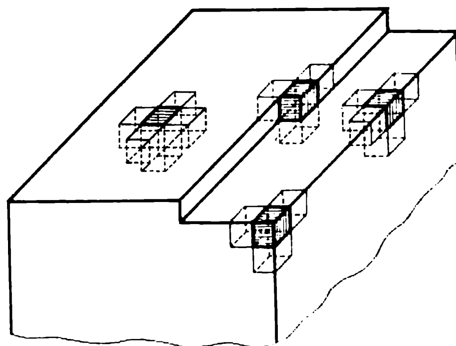


Fig. 95. Modèle d'une face en dissolution du cristal métallique avec indication des positions énergétiquement non équivalentes d'un élément de structure isolé

est rendue plus difficile dans ce dernier cas et les possibilités de la manifestation des forces d'attraction sont elles aussi restreintes en l'occurrence. C'est pourquoi la dissolution anodique de cristaux parfaits débute par les angles et les arêtes du cristal et entraîne l'apparition de formations superficielles pareilles aux germes bidimensionnels. Tout comme dans le cas de la déposition cathodique d'un métal, sa dissolution anodique est favorisée par les défauts et les irrégularités réticulaires, y compris les dislocations.

Les analogies du comportement des métaux normaux lors de leur déposition cathodique et leur dissolution anodique se manifestent également en ce qui concerne l'influence de la composition de la solution. L'effet activant des anions tensio-actifs et l'effet freinant des cations étrangers sont également observés au cours de la dissolution anodique. Toutefois, les effets dus aux anions sont ici généralement plus prononcés et les effets dus aux cations sont atténués par rapport au phénomène à la cathode.

Pour les métaux tels que le cuivre et le zinc, la symétrie des phénomènes à l'anode et à la cathode se manifeste déjà dans un degré

plus faible. Leur dissolution anodique s'effectue plus facilement que la déposition cathodique.

Une différence encore plus grande est observée dans le cas des métaux inertes. La polarisation anodique pour la dissolution des métaux de la triade du fer est nettement inférieure à leur polarisation cathodique (pour une même densité de courant). Néanmoins, elle s'élève dans ce cas aussi à plusieurs dixièmes de volt et dépasse notablement la polarisation anodique qui accompagne la dissolution de métaux intermédiaires et normaux. Une série des métaux rangés par ordre croissant de la surtension métallique (v. *Tableau 48*) traduit donc également l'ordre successif de l'accroissement de polarisation lors de leur dissolution anodique.

Le comportement des métaux au cours de la dissolution anodique n'a pas fait l'objet d'une étude aussi approfondie que leur comportement lors de la déposition cathodique. Les données expérimentales obtenues confirment tout de même que les principes fondamentaux de la théorie de la surtension électrochimique peuvent être étendus aux métaux de la triade du fer. Ainsi, la cinétique de la dissolution anodique du fer et du nickel est traduite par l'équation de Tafel

$$\eta_a = a_a + b_a \lg i \tag{24.4}$$

qui peut être facilement déduite à partir de l'équation (16.68) si l'on néglige la vitesse de décharge comparativement à la vitesse d'ionisation.

Les coefficients expérimentaux de l'inclinaison ne s'accordent pas toujours avec la théorie de la décharge lente. C'est ainsi que le coefficient b pour la dissolution du fer dans les solutions d'acide sulfurique ne s'élève qu'à 0,03 environ.

Si l'on admet que le fer se dissout à l'anode pour donner des ions ferreux (phénomène le plus probable), le coefficient α calculé d'après l'équation

$$b_a = 2,3 \frac{RT}{2\alpha F} = \frac{0,06}{2\alpha}$$

deviendra unitaire. Cette valeur du coefficient α est difficile à expliquer du point de vue de la théorie de la décharge lente, pour peu que l'on n'admette pas que le détachement des électrons s'effectue comme une réaction successive à deux stades.

En dehors des stades de transfert d'électron, la réaction globale de dissolution anodique du fer, comme vraisemblablement celle des autres métaux de la triade du fer, comporte des stades purement chimiques qui mettent en jeu des anions et en premier lieu les ions oxhydrile lesquels accélèrent catalytiquement la réaction à l'anode. La dissolution du fer dans les solutions concentrées d'acide sulfurique

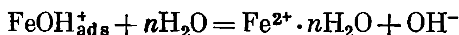
peut être notamment décrite par le schéma suivant:



$$Fe + OH^- = FeOH_{ads} + e^-$$



$$FeOH_{ads} = FeOH^+_{ads} + e^-$$



$$FeOH^+_{ads} + nH_2O = Fe^{2+} \cdot nH_2O + OH^-$$

où le deuxième stade détermine la vitesse de la réaction globale.

On dispose actuellement d'un grand nombre de données expérimentales témoignant de l'intervention des ions OH^- dans la dissolution anodique d'autres métaux également, bien que la polarisation chimique au cours de la dissolution anodique des métaux normaux soit vraisemblablement déterminée, en premier lieu, par les phénomènes de destruction du réseau cristallin.

La cinétique de la dissolution anodique des métaux doit dépendre, non seulement de la concentration des ions oxhydrile, mais aussi de la composition anionique de la solution. On admettait d'habitude que d'autres ions sont dans telle ou telle mesure capables de déplacer les ions OH^- de la surface du métal en dissolution et d'affaiblir par là leur action catalytique. Cette façon de considérer est notamment en accord avec le ralentissement de la réaction de dissolution du fer quand on passe des solutions de sulfates aux solutions de chlorures ayant un même pH. Les ions Cl^- ont une activité superficielle plus grande que les ions SO_4^{2-} ou HSO_4^- et se substituent à un nombre plus grand d'ions OH^-, c.-à-d. qu'ils affaiblissent plus considérablement leur effet catalytique sur le phénomène de dissolution. Toutefois, les plus fréquents sont les cas où, comme il a été montré par Kolotyrkine et ses collaborateurs, l'anion considéré est lui-même capable, tout comme les ions OH^-, de catalyser la dissolution anodique des métaux. L'effet résultant est donc déterminé par les conditions concrètes d'évolution de la dissolution. Aux pH faibles, lorsque la concentration en ions OH^- est minime et la fraction de la surface du métal en dissolution qu'ils occupent est peu importante, d'autres anions (par exemple, les anions de l'acide sulfurique) sont susceptibles d'être adsorbés par la surface libre, sans pour cela diminuer la concentration superficielle des ions oxhydrile. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution doit croître avec l'augmentation de la concentration totale des anions. Aux pH élevés, lorsque la concentration des ions OH^- et la fraction de la surface qu'ils occupent sont considérables, l'effet de déplacement des ions oxhydrile par les autres ions commence à jouer le rôle prépondérant et la vitesse de dissolution peut diminuer avec l'accroissement de la concentration totale des anions.

24.2. Passivité des métaux

24.2.1. CARACTÉRISTIQUE GÉNÉRALE DE L'ÉTAT PASSIF DES MÉTAUX

Le caractère du comportement des métaux à l'anode dépend de bien des facteurs. Un métal se dissolvant sous l'effet de la polarisation anodique peut, du fait d'un changement de conditions, perdre cette capacité et devenir une *anode insoluble*. Une telle transformation d'une anode soluble en une anode insoluble est un cas particulier de la passivité des métaux. Le phénomène de passivité des métaux a été découvert par Lomonossov et décrit par lui en 1738 dans sa *Thèse sur l'action exercée par les solvants chimiques en général*. Lomonossov observa un arrêt de la dissolution du fer lors de l'action sur celui-ci de l'acide nitrique concentré.

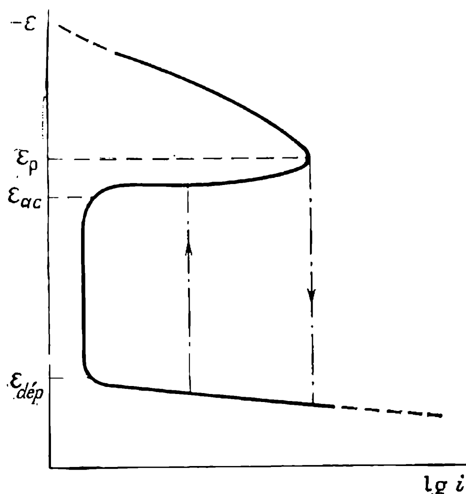


Fig. 96. Courbe anodique pour un métal susceptible de passivation:
la courbe en ligne continue est obtenue par la méthode à potentiel constant; les courbes en pointillé traduisent l'hystérésis caractéristique de la courbe obtenue par la méthode à intensité du courant constante

On entend désormais par *passivité des métaux* leur aptitude à passer à un état où ils cessent de participer aux réactions qui sont thermodynamiquement possibles pour eux et sont normalement propres à eux.

Le passage d'un métal à l'état passif est obtenu, non seulement par suite de l'action d'oxydants appropriés (un exemple en est donné par la passivation du fer par une solution concentrée d'acide nitrique), mais aussi par d'autres procédés, dont la polarisation anodique. Ce phénomène se manifeste le plus nettement sur les courbes potentiostatiques potentiel d'anode-densité de courant. Une des courbes potentiostatiques types est représentée par la figure 96. Pour les potentiels pas trop éloignés du potentiel d'équilibre ou du potentiel mixte du métal dans les conditions considérées, on observe, en cas de déplacement du potentiel dans le sens positif, une augmentation de la vitesse de dissolution du métal qui passe sous forme d'ions habituels. Ce domaine de potentiel correspond à un *état actif* du métal, lorsqu'il se comporte comme une anode soluble. Dès qu'une certaine valeur du potentiel (plus positive que la valeur initiale) est atteinte, la densité de courant accuse une chute brutale, ce qui

témoigne d'un brusque ralentissement du phénomène de dissolution. Dans des limites assez étendues des potentiels, la densité de courant et partant la vitesse de dissolution ne varient presque pas et restent bien faibles. Ce domaine de potentiel correspond à *l'état passif*. La portion de la courbe de polarisation potentiostatique qui va de la région de l'état actif à la région de la passivité s'appelle *région* ou *zone de transition* (ou *d'état prépassif*). Un nouveau déplacement du potentiel dans le sens positif peut entraîner une nouvelle augmentation de la densité de courant et un accroissement de la vitesse de dissolution. Ce domaine de potentiel s'appelle *région de transpassivité*. Elle est caractérisée par le fait que le métal y donne par dissolution des ions d'une valence plus grande qu'en cas de dissolution à l'état actif. Ainsi donc, à mesure de la variation du potentiel dans le sens positif, le métal passe successivement par un état actif, un état de transition (état prépassif), un état passif et un état transpassif. En déplaçant le potentiel des valeurs positives aux valeurs négatives, on peut forcer le métal de passer par tous ces états mais dans l'ordre inverse. Pour la caractéristique de la courbe potentiostatique, les points les plus importants sont ceux de transition d'un état à un autre. Le potentiel ε_p auquel le métal commence à passer de l'état actif à l'état passif s'appelle *potentiel du début de passivation* ou *potentiel de passivation*. Au potentiel ε_{ac} le métal est déjà passif. Pourtant, son déplacement, si minime soit-il, dans le sens négatif vient perturber l'état passif et le métal commence à s'activer. Le potentiel ε_{ac} est d'habitude appelé *potentiel d'activation* ou *potentiel de Flade*, ce dernier terme étant souvent employé aussi pour le potentiel de passivation ε_p. Encore un potentiel caractéristique est la grandeur $\varepsilon_{dép}$, *potentiel de dépassivation* auquel le métal issu de la région de l'état passif entre dans la région de transpassivité. Chacune des portions de la courbe potentiostatique, délimitées par les points critiques, a sa propre loi de variation de la vitesse de dissolution (variation de la densité de courant à l'anode) en fonction du potentiel. La région de l'état actif se distingue par le fait que le déplacement du potentiel dans le sens positif provoque un accroissement de la vitesse de dissolution, c.-à-d. que la pente de la droite $\frac{di}{d\varepsilon} > 0$. A l'état de transition, la vitesse de dissolution diminue avec l'accroissement de la valeur positive du potentiel et la pente de la courbe $\frac{di}{d\varepsilon} < 0$. A l'état passif, la vitesses de dissolution ne dépend pratiquement pas du potentiel et la valeur de la pente $di/d\varepsilon$ peut être admise égale à zéro. A l'état transpassif, comme à l'état actif, la vitesse de dissolution croît avec le potentiel, mais la pente $di/d\varepsilon$ est généralement différente en valeur absolue. Il y a lieu de noter que la région de transpassivation, c.-à-d. le passage du métal à un nouvel état actif et l'accroissement de la vitesse de dissolution de celui-ci

quand on arrive à des potentiels positifs suffisamment élevés, ne se manifeste pas dans tous les cas. Néanmoins, dans ces cas aussi, dès qu'une certaine valeur du potentiel est atteinte, on constate une augmentation de la densité de courant. Pourtant, elle traduit en l'occurrence, non pas un recommencement de la dissolution du métal, mais le début du dégagement d'oxygène. En outre, on connaît des cas où, après transpassivation, on constate l'existence d'une deuxième région de passivité, à laquelle peut succéder une nouvelle élévation de la densité de courant due à la dissolution du métal (cette fois sous forme d'autres ions) ou au dégagement d'oxygène.

Une délimitation détaillée des régions correspondant aux divers états du métal est devenue possible grâce à la mise en œuvre de la méthode potentiostatique de construction des courbes de polarisation. Tant que l'on pratiquait la méthode galvanostatique classique, de nombreuses particularités du comportement des métaux à l'anode échappaient aux chercheurs. On ne parvenait à enregistrer que les brusques variations du potentiel qui survenaient, à des densités de courant différentes, en cas de construction directe (quand on va des faibles densités de courant aux densités de courant élevées) et construction inverse des courbes de polarisation (quand on va des densités de courant élevées aux densités de courant faibles), ce qui témoignait de l'existence de phénomènes quelconques du type de l'hystérésis (v. fig. 96, lignes en pointillé avec flèches). Toutefois, bien avant la mise au point de la méthode potentiostatique, Kistiakovski a proposé (1910), en partant de données indirectes, un schéma des états éventuels du métal, qui coïncide dans ses grandes lignes avec le schéma adopté à l'heure actuelle.

Les lois fondamentales qui régissent le passage du métal dans les divers états ont été étudiées et décrites presque simultanément par de nombreux auteurs. Il convient d'indiquer les travaux d'Akimov, Batrakov, Tomachov, Kolotyrkine, Prazek, Bonhoeffer, Frank, Stern, Edeleanu, Okamoto, parmi d'autres. Le phénomène de transpassivation des métaux a été pour la première fois interprété quantitativement par Batrakov (1953) et Tomachov (1954). Kolotyrkine a construit pour la première fois (1958) une courbe potentiostatique complète et a prouvé par voie expérimentale que toutes les transitions d'un métal d'un état à un autre (v. fig. 96) peuvent être obtenues tant par la polarisation de ce métal que par l'introduction dans la solution de divers oxydants assurant l'établissement des potentiels appropriés. Il a fait une conclusion très importante pour la théorie de la passivité et qui postule que le facteur décisif pour l'établissement de tel ou tel état du métal ne réside point dans la nature de l'agent oxydant mais dans la valeur du potentiel du métal. Les particularités du comportement des métaux dans les conditions de leur polarisation anodique se trouvent donc étroitement liées aux phénomènes de passivité et de transpassivité.

24.2.2. DEUX THÉORIES EXPLIQUANT LA PASSIVITÉ DES MÉTAUX: LA THÉORIE DU FILM ET LA THÉORIE DE L'ADSORPTION

Les données dont on dispose ne caractérisent que partiellement les états actif, passif et transpassif des métaux et en font autant pour les conditions dans lesquelles on pourrait s'attendre à l'établissement de chacun d'eux. Elles ne fournissent aucun renseignement sur les causes du passage d'un métal de l'état actif à l'état passif et de celui-ci à l'état transpassif. Pour expliquer le phénomène de passivité, on a proposé deux théories: celle du film et celle de l'adsorption. La théorie du film, due à Kistiakovski et fondée sur les idées de Faraday, implique que le passage du métal de l'état actif à l'état passif est dû à la formation sur sa surface d'une mince couche, généralement constituée d'oxydes et séparant le métal du milieu ambiant, en empêchant ainsi la dissolution du métal. La couche d'oxydes a une épaisseur équivalant à plusieurs couches moléculaires et peut être considérée comme une phase d'oxydes. Plus parfaite est la structure de la couche d'oxydes, moins nombreuses sont les solutions de continuité et les irrégularités dans cette couche, et plus forte sera la passivation et moindre sera la vitesse de dissolution du métal à l'état passif. Une des preuves de la justesse de la théorie du film vient du fait que pour bien des métaux, notamment le cuivre, le plomb, l'argent et le platine, le potentiel de passivation ε_p et le potentiel d'activation ε_{ac} sont situés des deux côtés des potentiels réversibles des électrodes métal-oxyde correspondants. En outre, le caractère de la relation entre le potentiel de passivation et l'acidité de la solution correspond souvent (y compris pour les métaux énumérés) à la variation du potentiel de l'électrode métallique de deuxième espèce en fonction du pH:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_p^0 - 0{,}06 \text{ pH}.$$

Nombreux sont cependant les cas où la valeur du potentiel de passivation ne peut être mise en rapport avec la formation d'aucun des oxydes connus pour un métal donné. C'est ainsi que pour le fer le potentiel de passivation $\varepsilon_p = +0{,}58$ V, alors que le plus positif de tous les potentiels possibles des électrodes fer-oxyde de fer, représentées par le système Fe, FeO, Fe_2O_3, ne s'élève qu'à 0,22 V. On serait tenté de penser qu'une telle différence s'explique par une polarisation anodique considérable, l'électrode de fer faisant, en l'occurrence, office d'anode. Mais cette explication est à rejeter, car le potentiel d'activation ε_{ac} du fer est lui aussi égal à $+0{,}58$ V, bien que l'électrode de fer subisse dans le cas considéré la polarisation cathodique. De ce fait, on a émis une hypothèse que, malgré la dissolution privilégiée du fer sous forme d'ions divalents, le film d'oxydes est susceptible de se former en mettant en jeu des ions fer d'une valence supérieure à trois, ce qui est possible à condition qu'il y ait lieu une oxydation progressive du fer par l'excès d'oxygène dans

la couche superficielle. Dans cette couche d'oxydes peuvent donc se trouver, outre les oxydes FeO et Fe_2O_3, des oxydes supérieurs, tels que FeO_2, auxquels correspondent des potentiels plus positifs. En procédant de la sorte, on explique aussi la passivation du nickel.

Kistiakovski, Izgarychev, Akimov et coll. ont prouvé par voie expérimentale l'existence de films superficiels présentant un caractère de phase. Evans a réussi (1930), par un choix judicieux de solutions spéciales attaquant le métal seul et non le film, à séparer ce dernier du métal, rendre le film visible et, de cette manière, mettre en évidence son existence. Il va de soi qu'il a fallu rompre au préalable l'intégrité du film en quelque endroit, car autrement le métal n'aurait pas pu se dissoudre. Les données des recherches optiques et radiographiques par diffraction d'électrons confirment elles aussi l'existence d'un film sur la surface d'un métal passif et permettent même, dans certains cas, d'établir la composition et la structure du film.

La transpassivation s'explique, selon la théorie du film, par le changement de composition et de structure de l'oxyde superficiel, résultant de la formation d'ions ayant une valence supérieure, ce qui risque de provoquer une solution de continuité du film. Le pouvoir protecteur du film en est compromis et la dissolution du métal redevient possible, mais cette fois à des potentiels plus positifs et généralement sous forme d'ions d'une valence plus grande.

La théorie du film, selon laquelle l'établissement de l'état passif est lié à la couche d'oxydes superficielle, accorde une grande attention à l'apparition et à la mise en forme de cette couche. Les principaux facteurs déterminant l'évolution de ce phénomène sont le potentiel du métal et les concentrations des ions métal et oxhydrile. Le potentiel du métal doit être suffisamment positif pour assurer la stabilité d'un oxyde donné. Les concentrations des ions métal et oxhydrile doivent être suffisamment élevées pour rendre possible la formation de sels basiques ou d'hydroxydes correspondants dont les transformations ultérieures conduisent aux oxydes passivants. La passivité doit être atteinte d'autant plus facilement que la polarisation d'électrode est plus élevée lors de la dissolution anodique du métal et que la vitesse d'élimination des ions métal à partir de la surface de l'électrode est plus faible.

Selon la théorie de l'adsorption, l'établissement d'un état passif n'est pas nécessairement dû à la formation d'un film d'oxydes polymoléculaire. Il peut également résulter du freinage de la dissolution provoqué par les atomes d'oxygène adsorbés. L'apparition des atomes d'oxygène sur la surface du métal à la suite de la décharge des ions oxhydrile (ou des molécules d'eau) peut avoir lieu à des potentiels plus bas que ceux qui correspondent au dégagement d'oxygène ou à la formation d'oxydes. Les atomes d'oxygène adsorbés passivent le métal soit en formant sur sa surface une couche monomoléculaire pleine, soit en bloquant les portions les plus actives de la surface, soit, enfin,

en modifiant la valeur effective de la différence de potentiel à l'interface métal-solution. L'idée d'une couche monomoléculaire pleine d'atomes d'oxygène comme du facteur responsable de la passivité des métaux ne donne rien de foncièrement nouveau par rapport à la théorie du film, d'autant plus qu'il est difficile de distinguer une telle couche d'avec celle constituée d'oxydes superficiels. Une couche monomoléculaire d'atomes (ou de molécules) d'oxygène adsorbés équivaut, si leur assemblage est compact et en évaluant en quantité d'oxygène, à deux à quatre couches moléculaires constituées d'oxydes superficiels.

La possibilité d'une transition à l'état passif à la faveur soit du blocage des centres actifs, soit du freinage électrochimique de la réaction de dissolution revêt un intérêt de beaucoup plus grand. Du fait de la non-homogénéité énergétique de la surface du métal en dissolution, le passage de ses ions dans la solution à partir des différentes portions de la surface se fait avec des facilités inégales. Si un nombre quelconque d'atomes ou de molécules d'oxygène (insuffisant pour recouvrir toute la surface) se trouve adsorbé sur les portions où la dissolution peut se produire le plus facilement, il en résultera une baisse brutale de la vitesse globale de la dissolution, baisse non équivalente à la fraction occupée de la surface. Le freinage de la dissolution augmentera la polarisation, c.-à-d. qu'il déplacera le potentiel d'anode dans le sens positif. Un tel déplacement du potentiel favorisera une nouvelle implantation de l'oxygène et l'établissement de l'état passif. La portion d'oxygène suivante provoquera un nouveau ralentissement de la dissolution du métal, qui ne sera pas aussi sensible, car le blocage atteint cette fois les centres moins actifs, et ainsi de suite.

Les différentes portions de la surface étant très inégales du point de vue énergétique, un tel mécanisme d'adsorption sélective assure une baisse de la vitesse de dissolution jusqu'à celle qui est habituellement observée dans le domaine de passivation.

Le mécanisme d'adsorption électrochimique proposé pour expliquer la passivation par Erchler, Kabanov, Kolotyrkine et autres est encore plus efficace. L'existence de ce mécanisme est notamment confirmée par les données relatives à la dissolution du platine. La vitesse de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique dépend exponentiellement, à potentiel constant, de la concentration superficielle de l'oxygène. Pour que la vitesse de dissolution soit réduite de quatre fois, il suffit d'implanter sur l'électrode une quantité d'oxygène capable de couvrir à peu près 4 % de sa surface visible. La portion d'oxygène identique suivante diminue la vitesse de dissolution de quatre fois encore, c.-à-d. de seize fois par rapport à la valeur primitive, les nouveaux 4 % la portent à $^1/_{64}$ de sa valeur initiale, et ainsi de suite, jusqu'à l'arrêt pratiquement total de la dissolution du platine. Cette dépendance exponentielle est expliquée, selon Erchler,

par le déplacement à partir de la double couche par les atomes d'oxygène adsorbés (qui jouent le rôle d'extrémité négative du dipôle métal-oxygène) du nombre équivalent d'anions adsorbés. Le décroissement du nombre d'anions dans la double couche diminue de façon correspondante le saut de potentiel ionique, tout en conservant intacte la différence de potentiel totale métal-solution. Ceci doit avoir pour conséquence, selon les lois de la cinétique électrochimique, une diminution exponentielle de la vitesse d'ionisation, c.-à-d. cette même diminution de la vitesse de dissolution du métal qui est effectivement observée expérimentalement.

Le freinage du processus de dissolution par le mécanisme d'adsorption doit avoir une importance particulière au stade de transition de l'état actif du métal à l'état passif.

Telle théorie ou telle autre pouvant être considérée plus juste, l'établissement de la passivité (et l'état passif lui-même) doit être lié au décroissement de la vitesse de la réaction à l'anode. Pour cette raison, on a proposé de définir la passivité comme un état d'une stabilité accrue d'un métal (ou d'un alliage) conditionné par le freinage de la réaction à l'anode (Tomachov).

CHAPITRE XXV

CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX

25.1. Caractéristique générale des phénomènes de corrosion

La *corrosion des métaux* est définie comme le phénomène (et comme le résultat) d'une destruction spontanée des métaux lors de leur interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu ambiant. La corrosion est un phénomène fâcheux et incontrôlable. La dissolution électrochimique des anodes de cuivre brut (cuivre noir) dans le bain d'affinage ne saurait être considérée comme un phénomène de corrosion, car elle est une étape nécessaire et souhaitable de l'affinage du cuivre. D'autre part, la dissolution électrochimique de l'anode de fer dans un bain où il y a électrolyse de l'eau doit être classée dans la catégorie des phénomènes de corrosion, puisqu'elle est indésirable en l'occurrence. L'attaque des parois d'une citerne de fer servant à transporter de l'acide sulfurique est considérée comme une usure corrosive, alors que la dissolution du fer dans l'acide sulfurique en vue d'obtenir un sulfate de fer « pur pour analyse » n'est pas considérée, par convention, comme une corrosion du fer, quoique les deux réactions aient pour origine les mêmes phénomènes.

La corrosion est un processus spontané qui s'effectue dans la grande majorité de cas sans que l'énergie soit apportée en provenance d'une source extérieure quelconque. Une telle particularité de la corrosion est facile à comprendre si l'on tient compte du fait que, parmi les métaux, ceux qui sont sujets à la corrosion (tant les métaux ferreux que non ferreux) ne se rencontrent pas dans la nature à l'état natif mais sous forme de minéraux et de minerais correspondants. L'extraction de ces métaux à partir des minerais ou des minéraux requiert une certaine énergie. Par suite de la dégradation par corrosion, ils donnent de nouveau des oxydes, des sulfures, des carbonates et autres composés naturels qui leur sont propres. Le processus de corrosion, qui a pour effet la régénération des composés initiaux, est plus stable thermodynamiquement par rapport aux réactions des métaux purs, il donne lieu à un décroissement d'énergie libre et, de ce fait, s'effectue spontanément. Les métaux rencontrés dans la nature tels quels (or, platine, etc.) ne subissent normalement pas de corrosion, pourvu que les conditions de leur utilisation ne soient pas notablement différentes des conditions naturelles. Il n'est donc pas étonnant que l'usure corrosive de bien des métaux se fait à une vitesse considérable

et porte un préjudice colossal à toutes les branches de l'économie nationale. Chaque année, 5 à 20 % des métaux ferreux nouvellement obtenus sont détruits par corrosion. Toutefois, quelques grandes que soient les pertes directes causées par la corrosion, elles ne peuvent à elles seules donner une idée exacte des dommages effectifs dont le phénomène en question est responsable. Même une faible usure par corrosion du métal faisant partie d'un appareil chimique quelconque risque de mettre hors de service cet appareil, de provoquer une perturbation du régime technologique, un arrêt de l'opération, des pertes de temps, de matériaux, etc. Les frais de réparation de ces dommages dépassent notablement le prix du métal détruit. C'est ainsi que le coût relativement peu élevé d'un câble souterrain détruit n'est nullement comparable aux dépenses requises pour détecter l'endroit de la panne, enlever le sol et réparer le câble. Les pertes causées par la corrosion des métaux ne sauraient être surestimées. Il est donc naturel que l'étude de la corrosion et la mise au point des méthodes de protection des métaux contre la corrosion présentent un intérêt théorique indubitable et revêtent une grande importance pour l'économie nationale.

25.2. Classification des phénomènes de corrosion

On distingue la corrosion chimique, la corrosion biochimique et la corrosion électrochimique des métaux.

La *corrosion chimique* des métaux n'est autre chose que leur destruction spontanée soumise aux lois qui régissent l'évolution des réactions chimiques hétérogènes classiques. La destruction des métaux exposés à l'action de gaz agressifs aux températures élevées qui excluent la condensation de l'humidité à la surface du métal, ainsi que, vraisemblablement, leur dissolution au contact de milieux organiques non conducteurs de courant se classent parmi les phénomènes de corrosion chimique.

La *corrosion biochimique*, ou *biocorrosion*, est due à l'activité vitale des divers microorganismes utilisant le métal comme milieu nutritif ou sécrétant des produits qui altèrent le métal. La biocorrosion se superpose généralement à d'autres types de corrosion. Son évolution est favorisée par les sols de composition déterminée, les eaux stagnantes et certains produits organiques.

La *corrosion électrochimique* est plus fréquente que les autres formes d'attaque corrosive et elle est la plus dangereuse pour les métaux. Elle peut intervenir dans une atmosphère gazeuse, lorsqu'une condensation de l'humidité peut se produire sur la surface du métal (*corrosion atmosphérique*), dans les sols (*corrosion au sol*), dans les solutions (*corrosion par liquide*). La corrosion électrochimique obéit aux lois de la cinétique électrochimique. Sa vitesse peut être déterminée à partir de la loi de Faraday.

L'*électrocorrosion*, c.-à-d. la corrosion se produisant à la faveur d'un courant électrique extérieur, doit être considérée comme un cas particulier de la corrosion électrochimique. Outre la destruction des anodes insolubles, on classera dans l'électrocorrosion la corrosion des tuyauteries transportant les liquides conducteurs de courant ainsi que la dissolution des parois des cuves électrolytiques et des ouvrages métalliques sous l'action du courant continu (corrosion par courant vagabond). Une portion de l'ouvrage métallique reçoit le courant (c'est la portion cathodique ; le courant provient d'une quelconque source extérieure d'énergie électrique), et à une autre portion le courant passe dans le milieu conducteur d'ions environnant (portion anodique) : il en résulte la destruction de la portion anodique.

Suivant le caractère des destructions accompagnant la corrosion électrochimique, on distingue la *corrosion générale* qui envahit toute la surface du métal et la corrosion locale ou localisée qui n'a lieu que sur des portions de surface déterminées. Les foyers de destruction, en cas de corrosion locale, peuvent se présenter sous forme de taches (*corrosion tachetée*) ou de points ou piqûres (*corrosion ponctuelle*). Ils peuvent atteindre les grains d'un seul des constituants de l'alliage métallique (*corrosion sélective*), passer par tous les grains sous forme de fissures (*corrosion transcristalline*) ou, enfin, se concentrer aux limites des grains (*corrosion intercristalline*). La vitesse et le caractère de la corrosion électrochimique sont déterminés avant tout par la nature du métal et du milieu ambiant. Suivant la vitesse de corrosion, les métaux sont divisés, par rapport à un milieu donné, en *métaux stables* et *métaux instables*. Suivant la vitesse à laquelle le milieu considéré détruit le métal, ce milieu est défini comme *agressif* ou *non agressif* sous le rapport corrosif. Pour pouvoir évaluer la résistance à la corrosion des métaux et l'agressivité des milieux, on a proposé des échelles conventionnelles variées. Il existe plusieurs modes d'expression de la vitesse de corrosion. L'indice pondéral et l'indice de courant sont les plus utilisés pour l'évaluation de la corrosion. Le premier d'entre eux traduit la perte de poids (en grammes ou kilogrammes) par unité de temps (seconde, heure, jour, année) et par unité de surface (centimètre carré, mètre carré) de l'échantillon soumis à l'épreuve. Dans le second cas, la vitesse de corrosion est exprimée par l'intensité du courant (en ampères ou milliampères) rapportée à l'unité de surface de l'échantillon.

25.3. Conditions indispensables à l'apparition d'un phénomène corrosif

La corrosion des métaux est un cas particulier des phénomènes non équilibrés aux électrodes ; en même temps, elle présente quelques traits particuliers propres à elle seule. La réalisation d'un processus de corrosion n'implique pas nécessairement l'établissement

d'un courant extérieur, et pourtant la dissolution du métal dans les conditions d'une corrosion se produit avec des vitesses comparables à celles qui sont observées au cours de la dissolution des anodes métalliques dans les électrolyseurs industriels. C'est ainsi que dans les opérations de zingage la densité de courant à l'anode varie, suivant la composition de l'électrolyte mis en œuvre, de 50 à 500 A/m^2, alors que la vitesse de corrosion du zinc technique dans H_2SO_4 1 N est équivalente à une densité de courant de 100 A/m^2, c.-à-d. qu'elle est une grandeur du même ordre. Les causes déterminant les vitesses aussi grandes de la dissolution des métaux, sans qu'un courant anodique extérieur se superpose, résident dans les particularités du phénomène même de corrosion.

Si l'on met un morceau d'un métal quelconque M en contact avec une solution aqueuse de son sel MA, au bout d'un certain laps de temps s'établira, à la limite de séparation métal-solution, un potentiel dont la valeur restera par la suite pratiquement invariée. Cette valeur constante (ou presque) correspond soit à l'équilibre métal-solution, soit à un caractère stationnaire de la réaction à l'électrode. Laquelle de ces éventualités se réalise en réalité, cela dépend en premier lieu de la valeur même du potentiel d'électrode. Si le potentiel thermodynamique d'électrode, pour le métal considéré, a une valeur qui exclut, dans des conditions données, l'évolution de toutes autres réactions (sauf l'échange d'ions métal entre le métal et la solution), la valeur établie du potentiel correspondra à l'équilibre dans des conditions données. Les vitesses de passage des ions métal dans deux sens contraires deviendront, dès l'établissement de l'état d'équilibre, égales entre elles et équivalentes aussi à la densité du courant d'échange:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i^0,$$

alors que la valeur établie du potentiel correspondra à sa valeur thermodynamique. A titre d'exemple des systèmes de ce genre, on peut citer l'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent.

Il en va tout autrement lorsque le potentiel thermodynamique d'électrode pour le métal considéré a une valeur pour laquelle, concurremment avec l'ionisation et la décharge des ions métal, il y a possibilité d'au moins une réaction supplémentaire à l'électrode. Dans ce cas, les charges traversant la limite de séparation métal-solution ne seront plus transportées par une seule espèce de particules mais par deux espèces. L'établissement d'une valeur constante du potentiel ne traduit pas nécessairement l'établissement de l'état d'équilibre. Il indique seulement que le nombre total des charges traversant la limite de séparation dans un sens est égal au nombre total des charges franchissant cette limite dans le sens contraire,

soit

$$\vec{i} = \overleftarrow{i}. \quad (25.1)$$

Si l'on suppose que la réaction supplémentaire à l'électrode sera celle de dégagement et d'ionisation d'hydrogène (ce qu'on appelle *corrosion à dépolarisation par hydrogène*), on pourra écrire, au lieu de (25.1),

$$\vec{i}_M + \vec{i}_H = \overleftarrow{i}_M + \overleftarrow{i}_H, \quad (25.2)$$

où l'indice M désigne le métal, et l'indice H, l'hydrogène. Lorsque les vitesses de toutes les réactions particulières sont comparables et non négligeables dans l'équation (25.2), la valeur établie du potentiel ne correspondra ni au potentiel de l'électrode métallique de première espèce (ou de l'électrode métallique de deuxième espèce, ce qui est possible si le métal est recouvert d'une couche de son composé difficilement soluble), ni au potentiel de l'électrode à hydrogène. Ce sera un certain potentiel mixte dépendant du rapport entre les vitesses de toutes les réactions particulières (fig. 97), on l'appelle en l'occurrence *potentiel de corrosion*. Toutefois, des cas peuvent être envisagés où le potentiel de l'électrode considérée n'est pas notablement différent du potentiel de l'électrode à hydrogène ou du potentiel de l'électrode métallique correspondante. En effet, bien que les courants particuliers figurant dans l'équation (25.2) ne correspondent pas aux courants d'échange à l'état d'équilibre, ils doivent tout de même varier parallèlement à ceux derniers. Pour cette raison, si le courant d'échange du métal i_M^0 est nettement supérieur au courant d'échange de l'hydrogène i_H^0, on pourra admettre, avec une certaine approximation, que

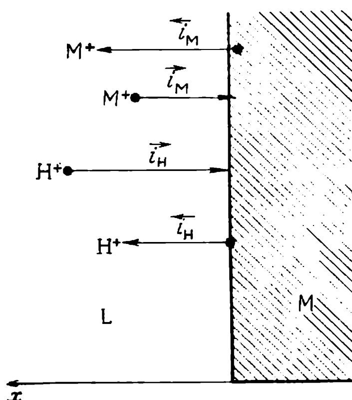


Fig. 97. Schéma illustrant l'établissement du potentiel de corrosion ε_{cor} dans le cas où les vitesses des réactions cathodique et anodique sont comparables

$$\vec{i}_M + \vec{i}_H = \overleftarrow{i}_M + \overleftarrow{i}_H;$$

$$\varepsilon_{cor} \neq {}_M\varepsilon_r, \quad \varepsilon_{cor} \neq {}_H\varepsilon_r$$

$$\vec{i}_M \gg \vec{i}_H$$

et que

$$\overleftarrow{i}_M \gg \overleftarrow{i}_H.$$

On pourra alors écrire, au lieu de l'équation (25.2),

$$\vec{i}_M \simeq \overleftarrow{i}_M.$$

Il s'ensuit que le comportement de l'électrode corrodante correspond au comportement de l'électrode métallique réversible et que la valeur établie du potentiel mixte est voisine du potentiel d'équilibre de l'électrode métallique correspondante (fig. 98) et doit varier avec la concentration des ions métal en conformité avec la formule de Nernst. La variation du pH de la solution n'influe pas alors d'une

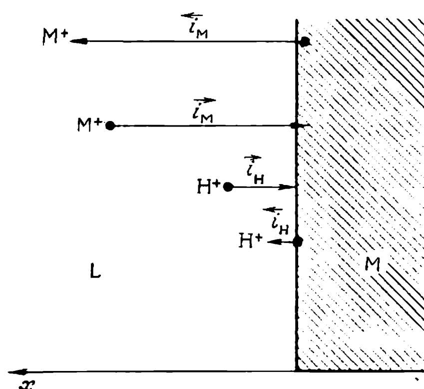


Fig. 98. Schéma illustrant l'établissement du potentiel de corrosion ε_{cor} dans le cas où le courant d'échange du métal est nettement supérieur au courant d'échange de l'hydrogène:

$$i_M^0 \gg i_H^0; \quad \vec{i}_M \approx \overleftarrow{i}_M; \quad \varepsilon_{cor} \approx {}_M\varepsilon_r$$

façon appréciable sur la valeur du potentiel de corrosion. Ainsi donc, le potentiel de corrosion ε_{cor} se ramène en l'occurrence au potentiel réversible du métal ${}_M\varepsilon_r$, soit

$$\varepsilon_{cor} \simeq {}_M\varepsilon_r.$$

A titre d'exemples des systèmes de ce genre, on peut citer la décomposition des amalgames et la dissolution électrochimique du zinc.

Si, au contraire, le courant d'échange de l'hydrogène est nettement supérieur au courant d'échange du métal, on aura

$$\vec{i}_M \ll \vec{i}_H,$$

et

$$\overleftarrow{i}_M \ll \overleftarrow{i}_H$$

et, avec une certaine approximation,

$$\vec{i}_H \simeq \overleftarrow{i}_H.$$

Le potentiel de corrosion est cette fois voisin du potentiel de l'électrode à hydrogène dans des conditions données (fig. 99). Sa valeur varie régulièrement en fonction du pH de la solution et ne dépend presque pas de la concentration des ions métal. Ainsi donc, le potentiel de corrosion est ici ramené au potentiel de l'électrode à hydrogène, soit

$$\varepsilon_{cor} \simeq {}_{H}\varepsilon_r.$$

La corrosion du fer dans les solutions faiblement acides peut servir d'exemple des systèmes de ce genre.

Une condition indispensable pour qu'une corrosion électrochimique se produise est la conjugaison, sur la surface du métal corrodant, des réactions d'ionisation et de décharge de ses ions avec une autre réaction d'électrode quelconque qui se déroule principalement dans le sens cathodique. Dans les milieux aqueux ne contenant pas d'autres oxydants que les ions hydrogène et l'oxygène dissous, cette condition est remplie dans le cas où le potentiel d'équilibre du métal est plus négatif que le potentiel d'équilibre des électrodes à hydrogène ou à oxygène au contact de la solution d'une composition donnée. L'addition à la solution d'autres oxydants, ayant un potentiel d'équilibre plus positif, fait augmenter le nombre des métaux corrodables *. C'est ainsi que l'argent, qui est stable dans les solutions aqueuses d'acides non réductibles, subit une corrosion en cas d'addition d'un oxydant ayant un potentiel plus positif que le potentiel d'équilibre de l'électrode d'argent.

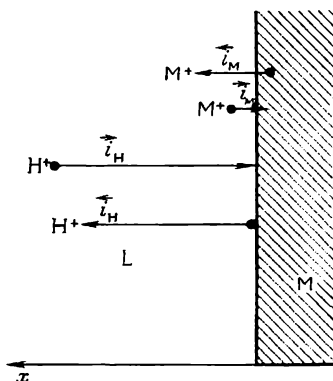


Fig. 99. Schéma illustrant l'établissement du potentiel de corrosion ε_{cor} dans le cas où le courant d'échange du métal est nettement inférieur au courant d'échange de l'hydrogène:

$$i^0_M \ll i^0_H; \quad \vec{i}_H \approx \overleftarrow{i}_H;$$

$$\varepsilon_{cor} \approx {}_{H}\varepsilon_r$$

25.4. La théorie cinétique de la corrosion et son extension à la corrosion des métaux parfaitement purs

S'il y a possibilité d'un phénomène de dissolution du métal, on en déduit que dans des conditions données la vitesse d'ionisation est supérieure à celle de décharge des ions métal:

$$\vec{i}_M < \overleftarrow{i}_M.$$

* La présence dans la solution d'un oxydant plus énergique, tout en augmentant la probabilité thermodynamique de corrosion, n'accroît pas nécessairement la vitesse de corrosion.

En l'absence de courant extérieur et à condition que la valeur du potentiel reste constante, un tel rapport entre les vitesses est possible dans le cas où la vitesse de décharge des ions hydrogène est de la même quantité supérieure à celle de la réaction inverse, autrement dit si

$$\vec{i}_H > \overleftarrow{i}_H.$$

La vitesse de corrosion i_{cor} peut être présentée comme la différence entre la vitesse d'ionisation et la vitesse de décharge des ions métalliques :

$$i_{cor} = \overleftarrow{i}_M - \vec{i}_M. \qquad (25.3)$$

Etant donné que pour le processus de corrosion est valable l'équation (25.2), on peut aussi écrire, au lieu de (25.3),

$$i_{cor} = \vec{i}_H - \overleftarrow{i}_H \qquad (25.4)$$

et définir la vitesse de corrosion comme la différence entre la vitesse de décharge des ions hydrogène et celle d'ionisation de l'hydrogène dans les conditions de corrosion.

L'extension de ces principes au calcul de la vitesse d'autodissolution des métaux peut être illustrée en prenant comme exemple la corrosion du zinc et du fer dans une solution ayant un pH = 0 et des activités unitaires des ions métal correspondants. Dans les conditions ainsi définies le potentiel du zinc (si l'on n'envisage que l'échange de ses ions entre le métal et la solution) doit correspondre à son potentiel standard *, c.-à-d. qu'il doit se situer à —0,76 V. Toutefois, à une telle valeur du potentiel, ce processus n'est pas l'unique réaction possible. Sa valeur est beaucoup plus négative que celle du potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène qui se situe, dans une solution ayant un pH = 0, à ±0,0 V. Dès lors, un dégagement d'hydrogène est ici également possible, dont la vitesse sera déterminée par la cinétique de cette réaction qui a pour siège l'électrode de zinc.

La valeur établie du potentiel sera intermédiaire entre le potentiel du zinc et celui de l'hydrogène, c.-à-d. qu'elle doit être située entre zéro et —0,76 V dans l'échelle d'hydrogène. Sa valeur effective dépend des courants d'échange des réactions en compétition. La densité du courant d'échange est égale pour le zinc à 10^{-5} A/cm² environ, celle pour l'échange d'hydrogène à l'électrode de zinc est de 10^{-10} A/cm² environ. Un tel rapport entre les courants d'échange donne lieu à penser que le potentiel de corrosion de l'électrode de zinc dans les

* En réalité, le potentiel de corrosion sera un peu plus positif que $\varepsilon^0_{Ze^{2+}/Zn}$, et la vitesse de corrosion, légèrement inférieure à la vitesse calculée, cela à cause du déroulement d'une réaction supplémentaire à la cathode, celle de décharge des ions hydrogène.

conditions considérées peut être réduit à son potentiel d'équilibre, c.-à-d. qu'il ne doit pas être notablement différent de —0,76 V. En même temps, la valeur établie du potentiel est considérablement déplacée dans le sens négatif par rapport au potentiel de l'électrode réversible à hydrogène. Elle correspondra à une surtension d'hydrogène voisine de —0,76 V, étant donné que

$$\eta_{\mathrm{H}} = \varepsilon_i - {}_{\mathrm{H}}\varepsilon_r = -0{,}76 - 0{,}00 = -0{,}76\,\mathrm{V}.$$

Avec un tel écart à l'équilibre, il est permis de négliger la vitesse d'ionisation de l'hydrogène, ce qui permet de mettre les équations (25.3) et (25.4) sous la forme suivante :

$$i_{\mathrm{cor}} = \overleftarrow{i}_{\mathrm{M}} - \overrightarrow{i}_{\mathrm{M}} \simeq \overrightarrow{i}_{\mathrm{H}}. \qquad (25.5)$$

En connaissant le potentiel de corrosion et la surtension d'hydrogène qui lui correspond, on peut facilement calculer la vitesse du dégagement d'hydrogène $\overrightarrow{i}_{\mathrm{H}}$ et, partant, la vitesse de corrosion du métal i_{cor}. Dans le cas considéré, le potentiel de corrosion du zinc ${}_{\mathrm{Zn}}\varepsilon_{\mathrm{cor}}$ et la surtension d'hydrogène η_{H} sont égaux à —0,76 V. La substitution dans la formule de Tafel

$$\eta = a + b \lg i$$

des valeurs des constantes a et b (v. *Tableau 44*) pour le dégagement d'hydrogène au contact du zinc dans les solutions acides (au pH = 0) et de la valeur de la surtension d'hydrogène au potentiel de corrosion donne une expression

$$-0{,}76 = -1{,}24 - 0{,}12 \lg \overrightarrow{i}_{\mathrm{H}},$$

d'où l'on tire

$$\overrightarrow{i}_{\mathrm{H}} = 10^{-\frac{1{,}24-0{,}76}{0{,}12}} = 10^{-4}\ \mathrm{A/cm^2}.$$

Ainsi donc, la vitesse de corrosion du zinc pur dans les conditions choisies est de 10^{-4} A/cm² ou de 1 A/m². Cette valeur s'accorde parfaitement avec les données expérimentales relatives à la corrosion du zinc pur. En même temps, elle est beaucoup de fois inférieure à la vitesse de corrosion du métal technique.

Pour le second objet choisi, c.-à-d. pour le fer, le potentiel standard d'électrode est égal à —0,44 V. Pour cette raison, on doit ici, tout comme dans le cas du zinc, tenir compte de la réaction de dégagement d'hydrogène, d'où l'on déduit que les conditions de l'établissement d'un potentiel de corrosion seront définies par l'équation (25.2). Toutefois, à la différence du zinc, le rapport entre les courants d'échange du métal et de l'hydrogène sera en l'occurrence tout à fait différent. La densité du courant d'échange pour le fer est de l'ordre de 10^{-9} A/cm², alors que pour l'hydrogène, sur une électrode de fer

en solutions acides, elle atteint 10^{-6} A/cm². On peut s'attendre donc à ce que le potentiel de corrosion du fer, dans les conditions d'une corrosion acide, doit être nettement différent de son potentiel réversible ; il sera déplacé dans le sens positif, c.-à-d. dans le sens du potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène. Cette conclusion est en accord avec les données expérimentales et trouve une confirmation supplémentaire dans le fait que le fer se comporte, dans certains intervalles du pH, comme une électrode à hydrogène. La vitesse de corrosion du fer peut être aussi calculée si l'on connaît seulement son potentiel de corrosion et la surtension d'hydrogène à son contact.

Une interprétation cinétique des phénomènes de corrosion électrochimique a été proposée pour la première fois par Froumkine (1932) qui a fait remarquer que la réaction de la décomposition des amalgames de métaux alcalins est soumise aux lois de la cinétique électrochimique. Cette idée a été par la suite développée quantitativement par Wagner et Traud (1938) qui sont parvenus à montrer une bonne concordance de la théorie avec les données expérimentales relatives aux vitesses de décomposition des amalgames du zinc. Des idées proches ont été énoncées par Choultine, Dourdine et certains autres auteurs. L'utilité de l'application des lois de la cinétique électrochimique à la description quantitative de la corrosion des métaux solides a été démontrée par Kolotyrkine ainsi que par Scorcelletti, Green et d'autres chercheurs. Les travaux de ces savants ont fortement influencé l'évolution des conceptions modernes sur les phénomènes de corrosion et ont contribué à l'établissement de liens entre la science électrochimique et la théorie de la corrosion des métaux. La théorie cinétique de la corrosion est souvent appelée improprement « théorie homogéno-électrochimique » ou « mécanisme homogéno-électrochimique » de la corrosion. Il ne convient pas d'appliquer le terme de « homogène » au phénomène de corrosion qui intervient toujours à la limite de séparation de deux phases au minimum, ce qui atteste sa nature franchement hétérogène. Il est plus correct de réserver à cette théorie de la corrosion l'appellation de *théorie cinétique*.

25.5. Corrosion des métaux techniques

Toutes les considérations exposées jusqu'à présent au sujet du phénomène de corrosion et les calculs fondés sur ces considérations se rapportaient au cas de dissolution électrochimique d'un métal parfaitement pur et présentant une surface absolument homogène en toutes propriétés. Dans les conditions réelles, la corrosion atteint le plus souvent les métaux techniques qui contiennent, comme impuretés, d'autres métaux ainsi que des métalloïdes. Sur leur surface on peut toujours déceler des inclusions de métaux étrangers. En outre, elle est normalement recouverte de produits d'interaction du métal avec le milieu ambiant, de souillures de toutes sortes, etc.

Il va de soi que l'irrégularité de la surface et avant tout la présence sur elle de métaux étrangers ayant des propriétés électrochimiques différentes doivent influer sur la vitesse de la corrosion et le caractère de déroulement de celle-ci. Par exemple, le zinc technique contient normalement des impuretés de fer, de plomb et d'argent. Comme il ressort des valeurs des potentiels standard, tous ces métaux sont plus électropositifs que le zinc. Dès lors, il est permis de supposer que seul le zinc subit la corrosion, alors que les métaux étrangers restent intacts. Cette admission est en parfait accord avec les données expérimentales. Soit un métal-impureté présent, dans chacun des cas, en proportion telle que 1% de la surface totale de l'échantillon en contact avec une solution d'acide revienne à ce métal. Si l'on maintient les conditions (pH $= 0$, $a_{Zn^{2+}} = 1$), la corrosion du zinc devra donner lieu à une dépolarisation d'hydrogène et sa vitesse sera déterminée par la cinétique du dégagement d'hydrogène au contact du métal corrodant. A la différence du cas du zinc parfaitement pur, l'hydrogène pourra se décharger, dans le cas considéré, non seulement à son contact, mais aussi au contact du métal-impureté. La vitesse globale du dégagement d'hydrogène et partant la vitesse globale de la dissolution du zinc sont donc déterminées par la cinétique du dégagement d'hydrogène au contact du métal de base et au contact des inclusions du métal étranger. En substituant les données du *Tableau 44* dans la formule de Tafel, on peut écrire les équations suivantes pour la surtension d'hydrogène lors de son dégagement au contact du métal de base * et des métaux-impuretés:

$$_{Zn}\eta_H = -1{,}24 - 0{,}12 \lg {_{Zn}i_H}, \qquad (25.6)$$

$$_{Pb}\eta_H = -1{,}56 - 0{,}12 \lg {_{Pb}i_H}, \qquad (25.7)$$

$$_{Ag}\eta_H = -0{,}95 - 0{,}12 \lg {_{Ag}i_H} \qquad (25.8)$$

et

$$_{Fe}\eta_H = -0{,}70 - 0{,}12 \lg {_{Fe}i_H}, \qquad (25.9)$$

où $_Mi_H$ est la vitesse du dégagement d'hydrogène au contact d'un métal donné M, pour une surtension $_M\eta_H$ sur ce dernier; s'agissant du zinc parfaitement pur, ce sera une grandeur $_{Zn}i_H$. Avec cette vitesse l'hydrogène se dégagera sur 99 % de la surface du métal technique, fraction qui revient au zinc. Sur 1 % de la surface, occupée par l'inclusion étrangère, le dégagement d'hydrogène s'effectuera à une vitesse $_Mi_H$ déterminée par la valeur de la surtension d'hydrogène pour le métal considéré. Par conséquent, la vitesse globale du dégagement d'hydrogène sur la totalité de la surface du métal technique peut s'écrire

$$i_{cor} = \vec{i}_H = 0{,}99\,{_{Zn}i_H} + 0{,}01\,{_Mi_H}. \qquad (25.10)$$

* Les valeurs de la constante de Tafel b sont arrondies pour tous les métaux jusqu'à 0,12.

Posons que la surface du métal technique dans les conditions de corrosion est équipotentielle ; alors la valeur de ${}_{M}i_{H}$ pour tout métal-impureté peut être exprimée par la vitesse du dégagement d'hydrogène au contact du zinc ${}_{Zn}i_{H}$. Ainsi, il ressort des équations (25.6) et (25.7) que dans le cas des inclusions de plomb on a

$${}_{Pb}\eta_{H} = {}_{Zn}\eta_{H} = {}_{Zn}\varepsilon_{cor} - {}_{H}\varepsilon_{r}$$

ou

$$-1{,}24 - 0{,}12 \lg {}_{Zn}i_{H} = -1{,}56 - 0{,}12 \lg {}_{Pb}i_{H},$$

d'où l'on tire

$$\frac{{}_{Pb}i_{H}}{{}_{Zn}i_{H}} = 10^{-\frac{1{,}56-1{,}24}{0{,}12}} = 10^{-2{,}7}. \qquad (25.11)$$

La substitution de cette valeur de ${}_{Pb}i_{H}$, dans l'équation (25.10), à ${}_{M}i_{H}$ donne

$$i_{cor} = \vec{i}_{H} = 0{,}99\,{}_{Zn}i_{H} + 0{,}01 \cdot 10^{-2{,}7}\,{}_{Zn}i_{H} =$$
$$= (0{,}99 + 0{,}00002)\,{}_{Zn}i_{H} \approx 0{,}99\,{}_{Zn}i_{H}. \qquad (25.12)$$

Ainsi donc, la présence dans le zinc du plomb qui présente une surtension d'hydrogène plus élevée n'augmente pas la vitesse de corrosion, au contraire elle la diminue légèrement. Si le zinc contient, à titre d'impureté, de l'argent, on observe un phénomène tout à fait différent. Dans ce cas, la vitesse du dégagement d'hydrogène, pour une même surtension, est plus grande au contact de l'argent par rapport au zinc, et le rapport des vitesses se chiffre en l'occurrence à

$$\frac{{}_{Ag}i_{H}}{{}_{Zn}i_{H}} = 10^{2{,}4}.$$

A partir de là, il est facile de trouver la variation de la vitesse de corrosion quand on passe du zinc parfaitement pur au zinc technique contenant 1 % d'argent :

$$i_{cor} = \vec{i}_{H} = 0{,}99\,{}_{Zn}i_{H} + 0{,}01 \cdot 10^{2{,}4}\,{}_{Zn}i_{H} =$$
$$= (0{,}99 + 2{,}5)\,{}_{Zn}i_{H} \approx 3{,}5\,{}_{Zn}i_{H}. \qquad (25.13)$$

Il s'ensuit que la présence d'argent dans le zinc doit augmenter la vitesse de corrosion de ce dernier. Dans les conditions choisies, cette vitesse s'accroît de trois fois et demie. Mais l'accroissement de la vitesse de dissolution n'est pas l'unique résultat de la souillure du zinc par de l'argent. Le caractère même de la corrosion change lui aussi. En effet, si, sans l'argent, la totalité de l'hydrogène se dégage à la surface du zinc, c.-à-d. à cette même surface où il y a dissolution (ionisation) du zinc, maintenant 28 % d'hydrogène se dégagent au contact du zinc, comme il ressort de toute évidence de l'équation

(25.13), alors que le solde (72 %) se dégage au contact de l'argent. Ce dernier, qui possède un potentiel électropositif, ne se dissoudra pas ; il ne peut être le siège que d'un phénomène cathodique qu'est le dégagement d'hydrogène. En présence d'inclusions d'argent, le zinc joue le rôle d'anode et le processus de dissolution s'effectue entièrement à son contact. En plus, le zinc fait également office de cathode, en assurant le dégagement d'un quart de la quantité totale de l'hydrogène déchargé.

On doit s'attendre à un accroissement encore plus fort de la vitesse de corrosion et à une division encore plus nette de la surface du métal en portions anodiques et cathodiques, lorsque le zinc est souillé par du fer. Dans ce cas, on a

$$i_{cor} = \vec{i}_H = 0{,}99_{Zn}i_H + 0{,}01 \cdot 10^{4,5}{}_{Zn}i_H = (0{,}99 + 316{,}2)_{Zn}i_H \approx 317_{Zn}i_H \quad (25.14)$$

et la vitesse de corrosion doit s'accroître de 317 fois *. A la surface du fer il se dégage 99,7 % d'hydrogène et seulement 0,3 % à la surface du zinc. Les réactions anodiques et cathodiques se trouvent en l'occurrence séparées dans l'espace. La réaction anodique s'effectue entièrement à la surface du zinc, et la réaction cathodique, à la surface des inclusions de fer.

Dans ces conditions, le zinc technique corrodant se présente comme un ensemble de micropiles galvaniques dans chacune desquelles le fer joue le rôle de pôle positif, et le zinc qui se dissout comme l'anode, celui de pôle négatif. La corrosion d'un tel métal technique peut être considérée, de ce fait, comme le résultat du fonctionnement des éléments galvaniques locaux.

Cette conception sur la corrosion des métaux fut énoncée il y a plus de cent ans par de la Rive qui partait des faits qu'il avait enregistrés en observant le dégagement d'hydrogène lors de la dissolution du zinc technique dans l'acide. Plus tard, grâce aux travaux de nombreux savants (Slouguinov, Evans, Hoar, Myers, Palmaer, Akimov, Tomachov, parmi d'autres), ces conceptions ont servi de fondement pour la première théorie électrochimique de la corrosion, qui a reçu le nom de *théorie des éléments locaux*.

Selon la théorie des éléments locaux, la vitesse de corrosion (ou le courant électrique qui lui est proportionnel et qui est engendré par les couples galvaniques locaux) dépend, non seulement des propriétés électrochimiques des électrodes formant ces couples, mais aussi de la résistance ohmique du milieu qui est le siège de la corrosion et qui sépare l'anode de la cathode. Il est pratique d'exprimer graphiquement les relations déterminant la vitesse de corrosion, à l'aide de

* L'accroissement réel de la vitesse de corrosion ne sera pas aussi important, puisque le fer donne avec le zinc des composés intermétalliques dont la surtension est supérieure à celle du fer.

ce qu'on appelle *diagrammes de corrosion*. Sur un diagramme de corrosion (fig. 100), les potentiels de l'anode et de la cathode (ou les potentiels des réactions à l'anode et à la cathode) sont présentés comme étant fonction de l'intensité du courant. Lorsqu'il n'y a aucun phénomène de corrosion et que l'intensité du courant est égale à zéro, les valeurs initiales des potentiels d'anode et de cathode doivent correspondre aux potentiels réversibles des réactions anodique ${}_a\varepsilon_r$ et cathodique ${}_c\varepsilon_r$ dans des conditions données. La d.d.p. anode-cathode engendre un courant dans le système. A une certaine intensité du courant I, le potentiel d'anode se déplacera à cause de la

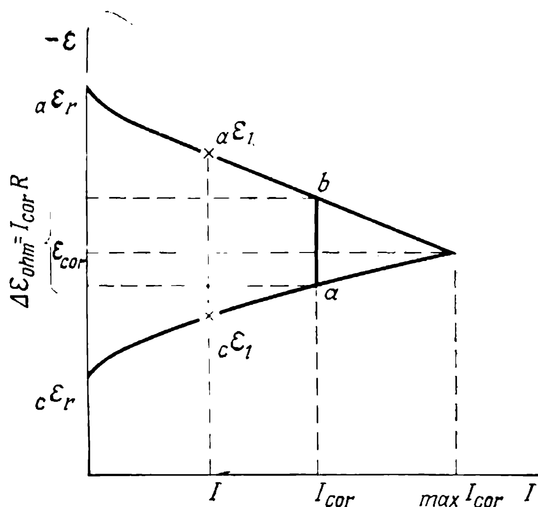


Fig. 100. Diagramme de corrosion

polarisation dans le sens des valeurs plus positives, et le potentiel de cathode, dans le sens des valeurs plus négatives. Posons que ces valeurs seront égales à ${}_a\varepsilon_1$ et ${}_c\varepsilon_1$ respectivement. La différence de ces potentiels en présence d'un courant dans le système est inférieure à la différence de leurs potentiels réversibles. Avec l'augmentation de l'intensité du courant, la différence entre le potentiel d'anode et le potentiel de cathode ira en décroissant. Dans la limite elle se trouvera nulle et la surface de l'échantillon corrodant deviendra équipotentielle. Ici l'intensité du courant atteindra une valeur correspondant à la valeur maximale, dans des conditions données, de la vitesse de corrosion ${}_{\max}I_{\text{cor}}$, alors que le potentiel de l'échantillon deviendra égal à une grandeur ε_{cor} située entre ${}_a\varepsilon_r$ et ${}_c\varepsilon_r$. Cette valeur maximale de l'intensité du courant ne peut être réalisée que lorsque la résistance du système est soit nulle, soit infinitésimale. Dans le cas contraire, c.-à-d. si la chute ohmique de résistance n'est pas égale à zéro, la

vitesse de corrosion ne sera pas ${}_{max}I_{cor}$, mais une certaine moindre grandeur I_{cor}. Dans ces conditions, la chute ohmique de tension $\Delta\varepsilon_{ohm}$ est numériquement égale à la longueur du tronçon ab. Au cours de la corrosion, le potentiel d'anode sera plus négatif que le potentiel de cathode d'une quantité $\Delta\varepsilon_{ohm}$. Ainsi donc, la vitesse de corrosion est fonction de la différence entre les potentiels réversibles des réactions anodique et cathodique, de leurs polarisabilités et de la résistance ohmique du milieu corrodant. L'influence de chacun de ces facteurs

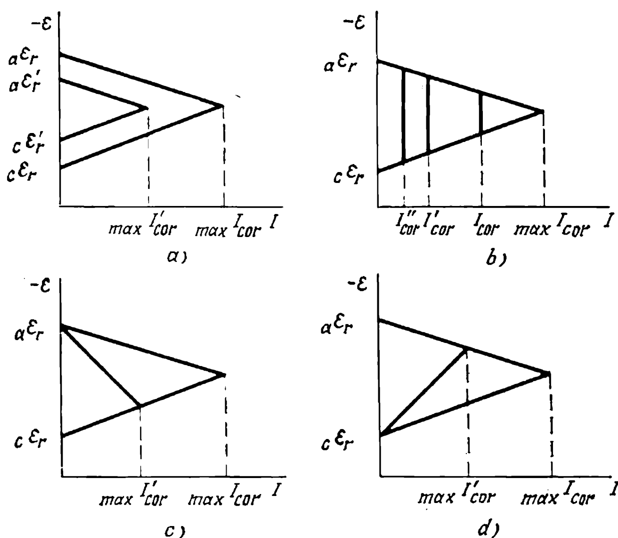


Fig. 101. Diagrammes de corrosion illustrant l'influence des divers facteurs sur la vitesse de corrosion

sur la vitesse de corrosion est montrée graphiquement dans la figure 101 à l'aide de diagrammes de corrosion simplifiés. La vitesse de corrosion diminue si, à une résistance donnée et une polarisabilité constante des électrodes, les potentiels réversibles des réactions anodique et cathodique se rapprochent (v. fig. 101, *a*), c.-à-d. que ${}_{max}I_{cor}$ varie parallèlement à la grandeur (${}_c\varepsilon_r$ — ${}_a\varepsilon_r$). La vitesse de corrosion diminue avec l'accroissement de la résistance totale du système métal corrodant-milieu corrosif (v. fig. 101, *b*). L'accentuation de la polarisation anodique (v. fig. 101, *c*) ou cathodique (v. fig. 101, *d*) fait diminuer elle aussi la vitesse de corrosion. L'accentuation de la polarisation peut résulter soit de l'apparition de freinages supplémentaires des réactions aussi bien anodique que cathodique, soit de la réduction des portions anodiques ou cathodiques. La réduction de la surface d'une électrode donnée, pour une intensité du courant

invariable, fait augmenter la densité de courant à cette électrode et, partant, la polarisation.

La théorie des éléments locaux impliquait, dans sa version primitive, que les réactions cathodique et anodique doivent être obligatoirement séparées dans l'espace et que chacune d'elles ne peut intervenir qu'à une portion bien déterminée de la surface du métal corrodant. En partant de ce principe, on considérait que les métaux parfaitement purs à surface parfaitement homogène ne doivent pas subir de corrosion. Toutefois, cette conclusion est erronée tant du point de vue thermodynamique que cinétique. Pour que la corrosion ait lieu, il faut une différence entre le potentiel réversible du métal et les potentiels des réactions anodique et cathodique possibles dans des conditions données, et non une séparation des portions cathodiques et anodiques dans l'espace. Suivant le degré d'homogénéité de la surface de contact métal-milieu ambiant, les réactions anodiques et cathodiques peuvent avoir lieu en même endroit ou sur des portions différentes de la surface. La conjugaison des réactions cathodiques et anodiques est typique de la corrosion des métaux purs et des amalgames; leur séparation plus ou moins marquée dans l'espace, de la corrosion des métaux techniques. La stabilité plus faible des métaux techniques en comparaison des métaux purs ainsi que le changement de caractère des altérations corrosives s'expliquent pour beaucoup par l'activité des microéléments galvaniques métal de base-inclusion.

Les diagrammes de corrosion (courbes potentiel-intensité du courant) construits à partir des conceptions découlant de la théorie des éléments locaux sont pratiques pour un examen qualitatif du processus de corrosion et pour l'évaluation de l'influence éventuelle des divers facteurs sur la corrosion. En même temps, leur utilisation pour les calculs quantitatifs de la vitesse de corrosion se heurte à des difficultés considérables. La vitesse de corrosion est traduite par la variation de poids de l'échantillon par unité de temps et par unité de surface, ou bien (en unités électriques) par la densité de courant i. Or, les diagrammes de corrosion représentés par les figures 100 et 101 sont construits dans les coordonnées potentiel-intensité du courant, c.-à-d. qu'ils ne comportent pas la valeur de la densité de courant qui caractérise directement la vitesse de corrosion. Pour calculer cette dernière, il faut donc disposer de données supplémentaires. Il est nécessaire de connaître la composition qualitative du métal corrodant pour établir les constituants du métal qui joueront dans des conditions données le rôle des cathodes et ceux d'entre eux qui feront office d'anodes. Il est nécessaire d'établir la fraction de la surface revenant à chaque portion cathodique et anodique, afin de pouvoir déterminer la densité de courant à chacune d'elles. Il faut en outre construire des courbes de polarisation anodiques pour toutes les composantes anodiques et en faire autant pour la cathode.

C'est ce qui permettra de trouver la vitesse globale des réactions cathodique et anodique et d'établir les composantes anodiques et cathodiques les plus efficaces. En connaissant les potentiels de corrosion, on peut, en additionnant toutes les courbes cathodiques et anodiques, édifier un diagramme de corrosion résultant, d'après lequel on détermine enfin la densité de courant maximale possible. En supposant que les pertes ohmiques sont faibles et en connaissant la répartition de la surface entre les portions anodiques et cathodiques, on calcule la vitesse de corrosion. Ce procédé complexe, qui en plus ne fournit pas dans tous les cas des résultats univoques (du fait de la conjugaison éventuelle des réactions cathodiques et anodiques sur une même fraction de la surface), est rarement employé pour l'évaluation quantitative de la vitesse de corrosion.

Le problème de détermination de la vitesse de corrosion est résolu d'une manière plus simple, en faisant appel à la théorie cinétique de la corrosion. Dans ce cas, les courbes de polarisation cathodique et anodique sont construites directement à partir des données obtenues sur l'échantillon dont la corrosion fait l'objet des recherches. La vitesse globale de corrosion est exprimée par l'intensité du courant rapportée à l'unité de la surface du métal dans son ensemble, sans la diviser en portions cathodiques et anodiques. A potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion (exprimée par l'intensité du courant de la dissolution anodique du métal), rapportée à toute sa surface (y compris les zones cathodiques), doit être égale à la vitesse de la réaction cathodique (à la vitesse du dégagement d'hydrogène par exemple). Cette dernière, dans le cas d'édification de la courbe de polarisation cathodique, sera égale à l'intensité du courant divisée par toute la surface de l'échantillon, y compris les portions anodiques. Ainsi donc, dans le cas du potentiel de corrosion les densités de courant pour les réactions anodique et cathodique doivent être égales dans le procédé indiqué de construction des courbes de polarisation *. On suppose en outre que les pertes ohmiques peuvent être négligées et que, par conséquent, il est permis de considérer la surface du métal corrodant comme équipotentielle **. L'allure des courbes de polarisation conjuguées obtenues par cette méthode est montrée dans la figure 102 (traits continus). Le point d'intersection des courbes de polarisation anodique et cathodique donne sur l'axe des abscisses la vitesse de corrosion, et sur l'axe des ordonnées, la valeur du

* Les densités de courant cathodique et anodique réelles peuvent être différentes si la surface du métal corrodant est divisée en portions qui peuvent être le siège soit d'une seule réaction cathodique, soit d'une seule réaction anodique. Cette circonstance n'a cependant aucune importance pour la détermination de la vitesse globale de corrosion.

** La justesse de cette admission pour la plupart des phénomènes de corrosion électrochimique découle des données expérimentales obtenues par Tomachov et Akimov en collaboration avec Goloubev, ainsi que des calculs théoriques exécutés notamment par Froumkine.

potentiel de corrosion. Etant donné qu'au voisinage du potentiel de corrosion les données relatives à la polarisation cessent d'être conformes à la dépendance semi-logarithmique, on trouve généralement la vitesse de corrosion d'après le point d'intersection des portions rectilignes extrapolées des courbes de polarisation (traits discontinus de la figure 102). La confrontation des valeurs de la vitesse de corrosion, calculées à partir des mesures de la polarisation, avec celles obtenues directement à partir de la perte de poids (ou d'après le volume de l'hydrogène dégagé, en milieux acides) pour le plomb, le nickel et le fer a montré que les deux séries des données coïncident

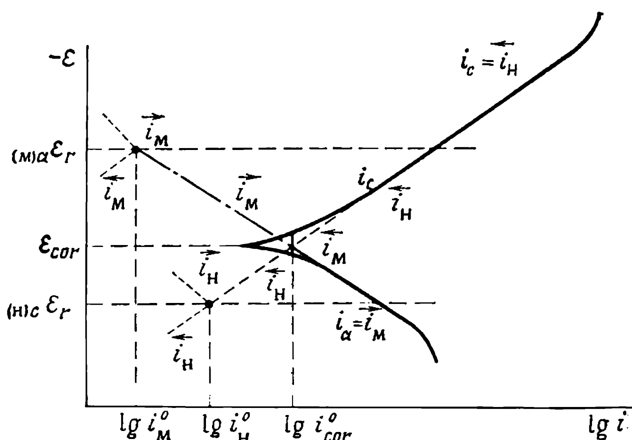


Fig. 102. Diagramme de polarisation pour un processus de corrosion à dépolarisation d'hydrogène

dans les limites des erreurs d'expérience. C'est ce qui a permis de faire largement usage de la méthode des mesures de la polarisation lors de l'étude quantitative des phénomènes de corrosion.

Le potentiel de corrosion ε_{cor} est normalement situé entre les potentiels réversibles des réactions anodique et cathodique responsables de l'apparition de la corrosion. Il est toujours plus positif que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique et plus négatif que le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique. C'est pourquoi, à potentiel de corrosion, la vitesse d'ionisation $\overleftarrow{i}_M$ du métal est supérieure à celle de décharge des ions métal $\overrightarrow{i}_M$, alors que la vitesse de décharge de l'ion hydrogène $\overrightarrow{i}_H$ est supérieure à celle d'ionisation de ses molécules $\overleftarrow{i}_H$. Un tel rapport entre les vitesses se maintient jusqu'à ce que soient atteints les potentiels d'équilibre correspondants. Dans ce cas, les courants particuliers pour chacun des deux processus deviendront égaux aux courants d'échange corres-

pondants i_{M} et i^0_{H}. La prolongation des courbes de polarisation cathodique et anodique à partir du potentiel de corrosion jusqu'aux potentiels réversibles des réactions aux électrodes est indiquée dans la figure 102 par les droites en traits mixtes. La vitesse de corrosion est fonction du courant d'échange des réactions cathodique et anodique. Avec l'intensification du courant d'échange (pour les mêmes potentiels d'équilibre), la vitesse de corrosion va croissant. La vitesse de corrosion doit varier parallèlement avec la variation du coefficient de transfert α. Un diagramme de corrosion permet donc de mettre la vitesse de corrosion en rapport avec les paramètres cinétiques fondamentaux qui sont à la base de ses réactions d'électrode. Ce rapport peut être aussi traduit analytiquement. A potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion doit être égale à celle de dissolution du métal et, d'autre part, la vitesse de la réaction cathodique dans le cas considéré doit être égale à celle du dégagement d'hydrogène à la cathode. En partant de là, on peut écrire l'équation suivante:

$$i_{\mathrm{cor}} = i^0_{\mathrm{H}} e^{-\frac{\alpha F}{RT}\,{}_{\mathrm{H}}\eta} = i^0_{\mathrm{M}} e^{\frac{(1-\alpha_2')zF}{RT}\,{}_{\mathrm{M}}\eta_a}, \qquad (25.15)$$

où ${}_{\mathrm{H}}\eta_c$ et ${}_{\mathrm{M}}\eta_a$ = la polarisation cathodique pour le dégagement d'hydrogène et la polarisation anodique pour la dissolution du métal respectivement

α et α_2' = les coefficients de transfert pour le dégagement d'hydrogène et la dissolution du métal respectivement

z = la charge du métal.

La surtension d'hydrogène dans les conditions de corrosion est égale à la différence entre le potentiel de corrosion et le potentiel réversible de l'électrode à hydrogène dans des conditions données

$$\eta_{\mathrm{H}} = \varepsilon_{\mathrm{cor}} - {}_{\mathrm{H}}\varepsilon_r. \qquad (25.16)$$

Une équation analogue est valable pour la polarisation anodique * du métal:

$$\eta_{\mathrm{M}} = \varepsilon_{\mathrm{cor}} - {}_{\mathrm{M}}\varepsilon_r. \qquad (25.17)$$

La résolution combinée des équations (25.15), (25.16) et (25.17) fournit l'expression suivante pour le potentiel de corrosion

$$\varepsilon_{\mathrm{cor}} = 2{,}303\,\frac{RT}{(\alpha_1+\alpha_2 z)F}\lg\frac{i^0_{\mathrm{H}}}{i^0_{\mathrm{M}}} + \frac{\alpha_1}{\alpha_1+\alpha_2 z}\,{}_{\mathrm{H}}\varepsilon_r + \frac{\alpha_2 z}{\alpha_1+\alpha_2 z}\,{}_{\mathrm{M}}\varepsilon_r. \qquad (25.18)$$

* Dans l'équation (25.17) on a omis, pour simplifier, l'indice a pour η_{M}. (*N. de R.*)

La substitution de cette valeur de ε_{cor} dans (25.15) conduit, après des transformations peu complexes, à l'équation

$$\lg i_{cor} = \lg (i^0_M)^{\frac{\alpha_1}{\alpha_1+\alpha_2 z}} (i^0_H)^{\frac{\alpha_2 z}{\alpha_1+\alpha_2 z}} + \frac{\alpha_1 \alpha_2 z F}{2{,}303 (\alpha_1 + \alpha_2 z) RT} ({}_H\varepsilon_r - {}_M\varepsilon_r). \tag{25.19}$$

Dans les équations (25.18) et (25.19) l'expression $(1 - \alpha_2')$ est désignée par α_2. Les équations (25.18) et (25.19) sont valables pour le cas où le potentiel d'équilibre du métal ${}_M\varepsilon_r$ est plus négatif que le potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène. Les équations (25.18) et (25.19) permettent de calculer la valeur du potentiel du métal dans les conditions de sa corrosion, ainsi que la vitesse de destruction par corrosion, si l'on connaît les courants d'échange, les coefficients de transfert et les potentiels d'équilibre des réactions anodique et cathodique.

Le diagramme de polarisation de la figure 102, de même que les équations (25.18) et (25.19) se rapportent au cas où la vitesse de corrosion est déterminée par des restrictions purement cinétiques, c.-à-d. par le stade électrochimique. C'est ce qui correspond à la corrosion à dépolarisation par hydrogène. Un autre cas important de la destruction électrochimique des métaux est leur corrosion à dépolarisation par oxygène. En raison de la faible solubilité de l'oxygène en milieux aqueux et étant donné que son coefficient de diffusion est nettement inférieur au coefficient de diffusion des ions hydrogène, la vitesse de corrosion à dépolarisation par oxygène est normalement limitée par la diffusion. La figure 103 représente, sous une forme simplifiée, un diagramme de polarisation type d'une corrosion à dépolarisation par oxygène. La vitesse de corrosion se trouve dans ce cas égale au courant limite de diffusion de l'oxygène vers la surface du métal corrodant:

$$i_{cor} = {}_{O_2}i_d. \tag{25.20}$$

C'est pourquoi la vitesse de la corrosion à dépolarisation par oxygène ne dépend presque pas (dans des limites déterminées) de la nature du métal qui se dissout, notamment de son potentiel d'équilibre et de sa polarisation anodique. Il est facile de s'en rendre compte si l'on construit des diagrammes de corrosion pour trois métaux différents M, M_1 et M_2 (v. les traits mixtes de la figure 103). A la corrosion à dépolarisation par oxygène peut se superposer une corrosion résultant du dégagement d'hydrogène si le potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène dans une solution donnée est plus positif que le potentiel d'équilibre du métal corrodant (cf. les droites *1*, *2* et *3* de la figure 103). La valeur du courant limite est déterminée

par la solubilité de l'oxygène et son coefficient de diffusion, mais ne dépend pas de la nature du métal au contact duquel il y a réduction de l'oxygène. La conséquence en est que la vitesse de la corrosion à dépolarisation par oxygène dépend moins du taux de pureté

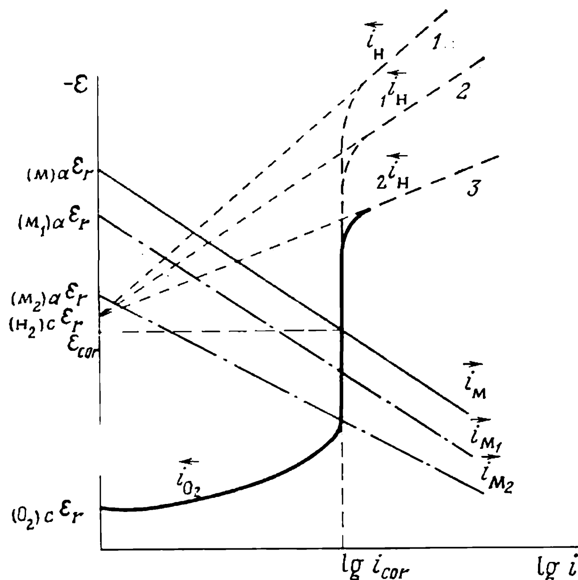


Fig. 103. Diagramme de polarisation simplifié pour un processus de corrosion à dépolarisation d'oxygène

du métal que la vitesse de la corrosion à dépolarisation par hydrogène et qu'elle varie dans des limites plus larges en fonction des conditions de l'agitation de la solution et du mode d'amenée de l'oxygène.

25.6. Méthodes de protection des métaux contre la corrosion

Suivant le caractère de la corrosion et les conditions de son évolution, on recourt aux diverses méthodes de protection. Le choix de tel ou tel procédé est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'il procure. Toute méthode de protection modifie l'évolution du processus de corrosion, soit en en réduisant la vitesse, soit en l'arrêtant totalement. Les diagrammes de polarisation (de corrosion), qui caractérisent le plus complètement le processus de corrosion, doivent aussi traduire les changements qui surviennent dans son évolution et qui sont dus aux mesures de protection. Pour cette raison, les diagrammes de

polarisation peuvent être utilisés pour la recherche des moyens de protection des métaux contre la corrosion. C'est à partir de ces diagrammes que l'on se fait l'idée des vertus de telle ou telle méthode. De ce fait, lorsque nous envisagerons les méthodes existantes de protection, les diagrammes de polarisation seront mis en œuvre sous une forme quelque peu simplifiée (fig. 104). Les diagrammes de ce genre postulent une relation linéaire entre la densité de courant et

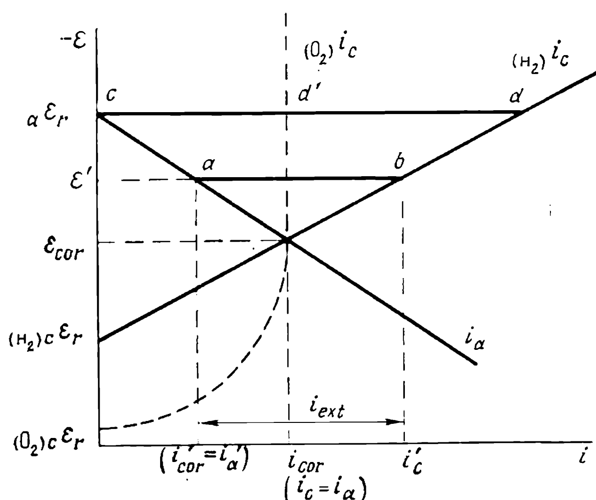


Fig. 104. Diagramme de polarisation simplifié pour un processus de corrosion à dépolarisation d'hydrogène

le potentiel de chaque réaction particulière. Cette simplification se justifie tout à fait quand il s'agit d'évaluer qualitativement les particularités de la plupart des méthodes de protection.

L'efficacité de la protection est traduite par le *coefficient d'inhibition de la corrosion* γ ou le *degré de protection* Z. Le coefficient d'inhibition montre de combien de fois diminue la vitesse de corrosion par suite de l'application d'un procédé donné de protection

$$\gamma = \frac{i_{\text{cor}}}{i'_{\text{cor}}}, \tag{25.21}$$

où i_{cor} et i'_{cor} sont respectivement les vitesses de corrosion avant et après la mise en œuvre de la protection. Le degré de protection montre le taux d'inhibition de la corrosion grâce à l'application de la méthode considérée :

$$Z = \frac{i_{\text{cor}} - i'_{\text{cor}}}{i_{\text{cor}}} \tag{25.22}$$

ou

$$Z = \frac{i_{cor} - i'_{cor}}{i_{cor}} 100\ \%. \qquad (25.23)$$

Toutes les méthodes de protection sont divisées par convention en quatre groupes:

1° Méthodes électriques.

2° Méthodes fondées sur la variation de propriétés du métal corrodant.

3° Méthodes fondées sur la variation de propriétés du milieu corrosif.

4° Méthodes combinées.

Les méthodes électriques de protection reposent sur la variation de propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant. La méthode la plus utilisée consiste à protéger les métaux par application d'une polarisation cathodique. Le déplacement du potentiel du métal dans le sens des valeurs plus électronégatives (par rapport à la valeur du potentiel de corrosion) fait augmenter la vitesse de la réaction cathodique et baisser celle de la réaction anodique (v. fig. 104). Si, au potentiel de corrosion ε_{cor}, on observe l'égalité

$$i_a = i_c,$$

on constate qu'à une valeur plus négative de ε' cette égalité n'est plus valable:

$$i'_a \neq i'_c,$$

et qu'en plus

$$i'_c > i'_a.$$

La diminution de la vitesse de la réaction anodique en cas de polarisation cathodique est équivalente au décroissement de la vitesse de corrosion. Le coefficient d'inhibition pour le potentiel choisi ε' (v. fig. 104) sera égal à 2

$$\gamma = \frac{i_{cor}}{i'_{cor}} = \frac{i_{cor}}{i'_a} = \frac{i_{cor}}{0{,}5 i_{cor}} = 2,$$

alors que le pouvoir de protection atteint 50 %

$$Z = \frac{i_{cor} - i'_{cor}}{i_{cor}} \cdot 100 = \frac{i_{cor} - i'_a}{i_{cor}} \cdot 100 = \frac{i_{cor} - 0{,}5 i_{cor}}{i_{cor}} \cdot 100 = 50\ \%.$$

Le courant extérieur i_{ext} requis pour le déplacement du potentiel jusqu'à la valeur de ε' constitue la différence entre les courants cathodique et anodique

$$i_{ext} = i'_c - i'_a$$

(sa valeur est représentée, dans la figure 104, par la droite *ab*). Au fur et à mesure de l'intensification du courant extérieur, le po-

tentiel se déplace dans le sens des valeurs plus négatives et la vitesse de corrosion doit baisser sans interruption. Lorsque le potentiel du métal corrodant atteint le potentiel d'équilibre du processus anodique ${}_a\varepsilon_r$, la vitesse de corrosion devient nulle ($i_{cor} = i_a = 0$), le coefficient d'inhibition sera égal à l'infini et le degré de protection, à 100 %. La densité de courant assurant une protection totale de la cathode s'appelle *courant de protection* i_p. La valeur de ce courant est traduite dans la figure 104 par le tronçon *cd*. La valeur du courant de protection ne dépend pas des particularités du déroulement d'une réaction donnée à l'anode, notamment de l'importance de la polarisation qui accompagne cette réaction, mais elle est entièrement déterminée par la courbe de polarisation cathodique. Ainsi, par exemple, quand on passe de la dépolarisation par hydrogène à la dépolarisation par oxygène, l'intensité du courant de protection diminue et devient égale à celle du courant de diffusion limite (tronçon *cd'* dans la figure 104).

La protection du métal par la polarisation cathodique est pratiquée pour augmenter la résistance des ouvrages métalliques exposés à une corrosion au sol ou à une corrosion marine, ainsi qu'en cas de contact des métaux avec des milieux chimiques agressifs. Elle est économiquement payante dans les cas où le milieu corrosif présente une conductibilité électrique suffisante et où les pertes de tension (dues à la circulation du courant de protection) et partant l'absorption d'énergie électrique sont peu élevées. La polarisation cathodique du métal à protéger est obtenue soit par établissement d'un courant en provenance d'une source extérieure (protection cathodique), soit par création d'un couple macrogalvanique avec un métal moins noble (on utilise généralement l'aluminium, le magnésium, le zinc et leurs alliages). Il joue ici le rôle d'anode et se dissout avec une vitesse suffisante pour l'établissement dans le système d'un courant électrique de l'intensité requise (protection par protecteurs). Dans ce dernier cas, l'anode soluble est souvent appelée *anode sacrifiée*.

Ces dernières années, on a mis au point une méthode de protection des métaux contre la corrosion par application d'une polarisation anodique. Cette méthode n'est applicable qu'aux métaux et alliages aptes à une passivation lors d'un déplacement de leurs potentiels dans le sens positif, c'est-à-dire vers les métaux dont la courbe de polarisation anodique est similaire à celle représentée par la figure 96. Dès que le domaine de l'état passif est atteint, la vitesse de dissolution du métal est susceptible de baisser sensiblement et devenir inférieure à la vitesse de son autodissolution en l'absence de la polarisation extérieure.

On classe également parmi les méthodes électriques de protection ce qu'on appelle *drainage électrique*, utilisé pour remédier à l'action destructrice des courants vagabonds sur les ouvrages métalliques sou-

terrains. L'idée essentielle du drainage électrique consiste en ce qu'après avoir trouvé sur la structure métallique souterraine les zones anodiques dangereuses du point de vue de la corrosion, on les connecte par des conducteurs de première espèce avec des sources de courants vagabonds (un rail de tramway, un câble à courant continu, etc.). La totalité du courant circulera alors par le conducteur métallique et le danger de l'apparition d'une réaction anodique sera supprimé.

La protection des métaux fondée sur la variation de leurs propriétés s'effectue soit par un traitement spécial de leur surface, soit par alliage. Le traitement de la surface du métal en vue d'atténuer

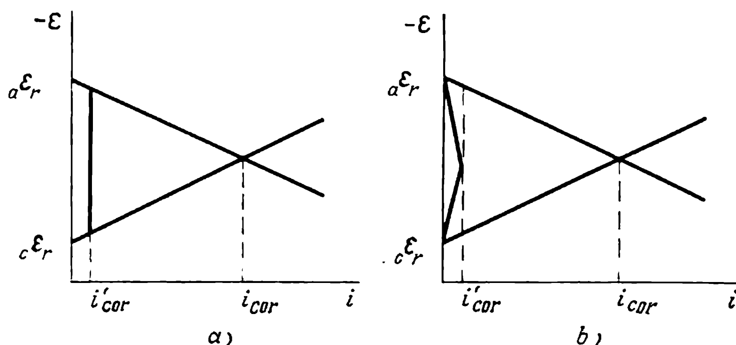


Fig. 105. Diagramme de corrosion montrant que le décroissement de la vitesse de corrosion par suite de l'application de films protecteurs superficiels peut être expliqué tant par l'accroissement de la résistance ohmique (*a*) que par l'augmentation de polarisation des réactions de corrosion individuelles (*b*)

la corrosion est opéré par un des procédés suivants : recouvrement du métal par des films passivants superficiels, constitués de composés difficilement solubles de ce métal (oxydes, phosphates, sulfates, tungstates ou leurs combinaisons), utilisation de couches protectrices en lubrifiants, bitumes, peintures, émaux, etc., et application de revêtements en d'autres métaux, plus stables dans des conditions données que le métal à protéger (étamage, zingage, cuivrage, nickelage, chromage, plombage, rhodiage, etc.).

L'effet protecteur de la plupart des films superficiels peut être attribué à ce qu'ils isolent mécaniquement le métal du milieu ambiant. Selon la théorie des éléments locaux, l'effet qu'ils produisent doit être considéré comme un résultat de l'augmentation de la résistance électrique (fig. 105, *a*). En se plaçant au point de vue de la théorie cinétique de la corrosion, on peut attribuer cet effet à l'apparition d'une barrière énergétique supplémentaire qui accentue la polarisation des réactions anodique et cathodique (fig. 105, *b*).

L'accroissement de la stabilité des objets de fer et d'acier, résultant du revêtement de leur surface par des dépôts d'autres métaux, est dû tant à l'isolation mécanique de la surface qu'au changement de ses propriétés électrochimiques. On peut alors observer soit un déplacement du potentiel réversible de la réaction anodique dans le sens des valeurs plus positives (revêtements de cuivre, de nickel, de rhodium), soit une augmentation de polarisation de la réaction cathodique qui se traduit par un accroissement de la surtension d'hydrogène (cas du zinc, de l'étain, du plomb). Comme il ressort des diagrammes de la figure 105, ainsi que de l'équation (25.19), tous ces changements diminuent la vitesse de corrosion.

Le traitement de la surface des métaux est pratiqué pour assurer soit une protection temporaire de machines, de matériels, d'appareils et articles ménagers dans les conditions de transport, de stockage et de traitement pour stockage (lubrification, films passivants), soit une protection prolongée au cours de leur utilisation (vernis, peintures, émaux, revêtements métalliques). L'inconvénient inhérent à toutes ces méthodes réside dans le fait qu'en cas d'enlèvement (notamment par suite de l'usure ou d'un endommagement) de la couche superficielle la vitesse de corrosion à l'endroit endommagé s'accroît sensiblement, alors qu'une application réitérative du revêtement protecteur ne s'avère pas possible dans tous les cas.

Sous ce rapport, la protection par alliage est une méthode beaucoup plus efficace (quoique généralement plus coûteuse) pour améliorer la résistance des métaux à la corrosion. Comme exemple d'augmentation par alliage de la stabilité d'un métal vis-à-vis de la corrosion, on peut citer les alliages cuivre-or. Pour assurer la protection du cuivre, il est nécessaire d'y additionner une forte proportion d'or (au moins 52,5 % atomiques). Les atomes d'or protègent mécaniquement les atomes de cuivre contre les effets du milieu ambiant. La proportion requise des constituants d'alliage baisse énormément si ces éléments sont capables de donner avec l'oxygène des films passivants protecteurs. Ainsi, l'incorporation du chrome à raison de quelques pour cent fait augmenter sensiblement la résistance des aciers à la corrosion. L'élévation de la résistance à la corrosion par alliage avec des additions cathodiques (Tomachov) présente un intérêt théorique et pratique. Pour dégager les principes sur lesquels est fondée cette méthode, on peut, selon Kolotyrkine, envisager les courbes potentiostatiques. En l'absence de courant polarisant extérieur, le métal possède un potentiel de corrosion ε_{cor} (fig. 106) situé dans le domaine de sa dissolution active (avant l'alliage). La vitesse de corrosion sera alors déterminée par l'intersection des courbes $\overleftarrow{i}_M$ et $\overrightarrow{i}_H$ et correspondra au courant i_{cor}. Si l'on introduit dans le métal originel une petite quantité de palladium (ou d'un autre métal à faible surtension d'hydrogène), la courbe de polarisa-

tion pour le dégagement d'hydrogène correspondra à la droite $_{(2)}\vec{i}_H$ qui coupera la courbe anodique déjà dans le domaine de l'état passif. Il en résultera un déplacement du potentiel de corrosion dans le sens positif jusqu'à une certaine valeur ε'_{cor}, alors que la vitesse de corrosion tombera jusqu'à une valeur i'_{cor} qui correspond à la vitesse de dissolution du métal à l'état passif. La diminution de la vitesse de corrosion est donc obtenue en l'occurrence à la faveur de l'atténuation des freinages du processus cathodique. Un tel mécanisme de la protection n'est possible que si le potentiel réversible de l'électrode à hydrogène est, dans des conditions données, plus positif que le potentiel de Flade et si le point d'intersection des courbes de polarisation cathodique et anodique est situé dans le domaine de l'état passif du métal (v. fig. 106).

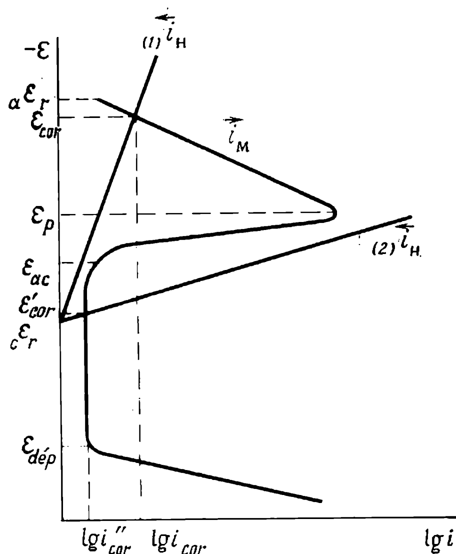


Fig. 106. Diagramme de polarisation montrant la possibilité de la protection du métal passivable contre la corrosion en augmentant la vitesse de la réaction à la cathode

La vitesse de corrosion peut aussi être réduite en modifiant les propriétés du milieu corrosif. On y parvient soit par un traitement approprié du milieu, qui diminue l'agressivité de ce dernier, soit par introduction dans le milieu corrosif de faibles additions de corps spéciaux qui ont reçu le nom d'*inhibiteurs de corrosion*.

Le traitement du milieu englobe tous les procédés permettant de diminuer la concentration de ses constituants les plus dangereux du point de vue de la corrosion. Ainsi, en milieux salins neutres et dans l'eau douce, l'oxygène est un des constituants les plus agressifs. On l'élimine par désaération (ébullition, distillation, barbotage d'un gaz inerte) ou bien on le fait passer à l'état combiné à l'aide de réactifs appropriés (sulfites, hydrazine, etc.). L'abaissement de la concentration de l'oxygène doit diminuer d'une façon à peu près linéaire le courant limite de réduction de l'oxygène et partant (v. fig. 103) la vitesse de corrosion du métal. L'agressivité du milieu se voit aussi décliner en cas de son alcalinisation ou par suite du décroissement de la teneur totale en sels et du remplacement des

ions plus agressifs par des ions moins agressifs. Pendant la préparation anticorrosion de l'eau, on fait largement appel, en vue de prévenir le tartrage, à une purification de l'eau par des résines échangeuses d'ions.

Les inhibiteurs de corrosion sont divisés, suivant les conditions de leur utilisation, en inhibiteurs liquides et inhibiteurs volatils. Les inhibiteurs liquides sont subdivisés à leur tour en inhibiteurs de corrosion en milieux neutres, alcalins et acides. A titre d'inhibiteurs pour les solutions neutres, on utilise le plus souvent des corps minéraux du type anionique. L'effet décélérateur qu'ils produisent est vraisemblablement dû soit à l'oxydation de la surface du métal (nitrites, chromates), soit à la formation d'un film résultant de l'interaction du métal, de l'anion considéré et, éventuellement, de l'oxygène (phosphates, hydrogénophosphates). Les benzoates, dont l'effet inhibiteur est principalement dû aux phénomènes d'adsorption, font une exclusion à cet égard. Tous les inhibiteurs pour les milieux neutres freinent surtout la réaction anodique, en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif (v. fig. 101, *c*). On n'a pas réussi jusqu'à présent à trouver des inhibiteurs efficaces de la corrosion de métaux en solutions alcalines. Seuls les composés à haute masse moléculaire produisent un certain effet décélérateur.

Comme inhibiteurs de la corrosion acide, on utilise presque exclusivement des corps organiques contenant l'azote, le soufre ou l'oxygène sous forme de groupes NH_2, NH et SH, ainsi que de groupes carboxyles, carbonyles et certains autres. Selon l'opinion la plus répandue, l'effet produit par les inhibiteurs de la corrosion acide est dû à leur adsorption à la surface de contact métal-acide. L'adsorption des inhibiteurs a pour effet de freiner les réactions cathodique et anodique, ce qui fait baisser la vitesse de corrosion.

En raison de l'effet d'adsorption prépondérant des inhibiteurs organiques de la corrosion acide, une importance particulière pour la compréhension du mécanisme de leur action et pour une approche rationnelle de la mise au point de nouveaux inhibiteurs revient à la valeur de la charge que possède la surface du métal corrodant, c.-à-d. à la valeur de son potentiel φ. Le recours à l'échelle réduite des potentiels permet de mettre à profit les données relatives aux mesures électrocapillaires au contact du mercure dans les solutions contenant des composés organiques, pour évaluer leur efficacité en tant qu'inhibiteurs pour la corrosion acide du fer et d'autres métaux. La valeur du potentiel φ du métal corrodant permet non seulement de présager les substances qui peuvent servir d'inhibiteurs mais aussi de calculer les coefficients de freinage. Les valeurs expérimentales des coefficients de freinage pour la corrosion acide du fer en présence de différentes quantités de diéthylamine, valeurs confrontées avec la droite calculée, sont résumées dans la figure 107.

La droite calculée est tracée d'après l'équation

$$\lg \gamma = \text{const}_s + \text{const}_\sigma + \beta_\sigma \lg c \qquad (25.24)$$

où const_s est une grandeur constante pour chaque terme des séries homologues des amines et des puridines, alors que const_σ et β_σ sont trouvés à partir des mesures électrocapillaires opérées sur le mercure *.

Toutefois, l'adsorption n'est qu'une condition indispensable à la manifestation de l'effet inhibiteur des corps organiques, mais elle ne détermine pas à elle seule l'effet réel exercé par les inhibiteurs. Ce dernier dépend également de nombreux autres facteurs : particularités électrochimiques du processus de corrosion considéré, caractère de la réaction cathodique, importance et nature de la surtension d'hydrogène (pour une corrosion à dépolarisation par hydrogène), transformations chimiques éventuelles de l'inhibiteur au cours de la corrosion, etc. Dans certains cas, l'influence exercée par ces facteurs peut s'avérer prépondérante ; alors les relations simples du type de (25.24) cessent d'être valables. Tout de même, dans ce cas aussi elles restent utiles, car elles permettent, en partant du caractère des écarts observés, juger du mécanisme de l'inhibition.

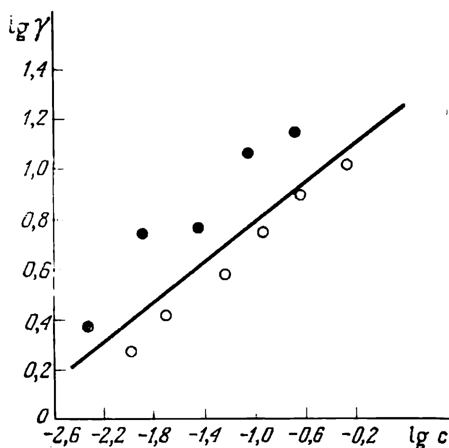


Fig. 107. Confrontation des coefficients de freinage expérimentaux (● et ○, données de deux auteurs) et calculés (ligne droite) de la corrosion acide du fer en fonction de la quantité de diéthylamine introduite

L'effet produit par la plupart des inhibiteurs de la corrosion acide se voit accentuer si l'on introduit simultanément des anions tensio-actifs: halogénures, sulfures et thiocyanates.

Les inhibiteurs volatils sont utilisés pour la protection de machines, d'appareils et d'autres objets métalliques exposés en service à l'action de l'atmosphère, ainsi que lors du transport et du stockage. Les inhibiteurs volatils sont introduits dans les containers, dans les

* Const_σ correspond à la baisse de la tension superficielle $\Delta\sigma$ pour une concentration c de l'inhibiteur, égale à 1 mole/l, alors que β_σ traduit la pente de la droite dans l'équation

$$\lg \Delta\sigma = \text{const}_\sigma + \beta_\sigma \lg c.$$

matières d'emballage ou sont placés au voisinage immédiat de la machine en marche. Grâce à une tension de vapeur suffisamment élevée, les inhibiteurs volatils atteignent la surface de contact métal-air et se dissolvent dans la pellicule d'eau qui recouvre le métal. Dissous dans la solution, ils sont ensuite adsorbés par la surface du métal. Les effets décélérateurs sont dans ce cas similaires à ceux qui sont observés en cas d'utilisation d'inhibiteurs liquides. En qualité d'inhibiteurs volatils on utilise couramment les amines à faible masse moléculaire, sur les molécules desquelles on fixe des groupes convenables, tels que NO_2 ou CO_2. A cause des particularités de l'utilisation des inhibiteurs volatils, des exigences plus sévères sont présentées à eux quant à leur toxicité.

On recourt fréquemment, en vue de protéger les métaux contre la corrosion, à des méthodes combinées, c.-à-d. à des méthodes qui conjuguent deux ou plusieurs différents procédés de protection. Ainsi, pour mieux protéger les tuyauteries souterraines, on met en œuvre, en dehors des moyens mécaniques de protection (guipage avec des matières isolantes, revêtement avec des compositions à base de bitume, etc.), une protection cathodique qui protège le métal contre la corrosion aux endroits de solution de continuité de la couche superficielle isolante. Lorsqu'il s'agit de la peinture d'objets métalliques, on fait entrer dans la composition des colorants un inhibiteur de corrosion, en assurant par là, en plus de la protection mécanique, une protection électrochimique. L'application de la polarisation cathodique accroît l'effet décélérateur des inhibiteurs en milieux neutres et acides. Dans le premier cas, l'augmentation de l'efficacité de la protection est principalement due à l'alcalinisation de la solution au voisinage de la surface du métal, ce qui favorise la formation de composés difficilement solubles. En milieux acides, l'augmentation d'efficacité de la protection résulte de l'accroissement de l'adsorbabilité des cations organiques en cas de déplacement du potentiel du métal dans le sens négatif, c.-à-d. de l'accroissement de sa charge négative. Certains corps organiques qui sont sans action sur la corrosion du fer en milieux neutres deviennent des inhibiteurs efficaces en cas d'application d'une polarisation cathodique.

L'effet résultant d'une protection combinée est normalement supérieur à l'effet global des méthodes individuelles correspondantes.

CHAPITRE XXVI

CERTAINS PROBLÈMES ACTUELS DE L'ÉLECTROCHIMIE

L'électrochimie moderne mène à bien non seulement les nombreux problèmes anciens hérités de l'électrochimie « classique » mais aussi des problèmes nouveaux, elle donne naissance à des axes de recherches nouveaux, liés aux progrès rapides des sciences et des techniques.

Parmi ces derniers, il convient de signaler en premier lieu l'électrochimie des semiconducteurs, la chimitronique et les piles à combustible.

26.1. Electrochimie des semiconducteurs

La naissance de l'électrochimie des semiconducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs. Primo, nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrode-électrolyte s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semiconductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matières de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces processus (réactions génératrices de courant dans les sources chimiques de courant, la dissolution anodique de métaux, etc.) et la conduite de ces processus ne deviennent possibles qu'à condition d'une étude électrochimique des semiconducteurs. Secundo, dans la technique même de fabrication de matériaux semiconducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques, les piles solaires, etc., un rôle important revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semiconducteurs, la déposition de minces couches de métal sur la surface des semiconducteurs, etc.

Nous avons déjà décrit plus haut quelques-uns des traits caractéristiques de l'électrochimie des semiconducteurs. Nous avons signalé notamment que les particularités de la structure électronique des semiconducteurs sont à l'origine de leurs traits spécifiques tels que l'existence de deux types de porteurs de charge, la valeur positive du coefficient de température de conductibilité électrique, une influence extrêmement forte des impuretés en proportions infimes sur la nature et la valeur de la conductibilité électrique de semicon-

ducteur (v. *Chapitre V.*, *5.3.5*). Nous avons également examiné les particularités de la structure de la double couche électrique à la surface de contact semiconducteur-électrolyte (un liquide conducteur d'ions par exemple), en premier lieu l'existence dans le semiconducteur d'une charge volumique dont la densité varie à mesure de l'éloignement de la surface de contact (v. *Chapitre XI*, *11.5*).

Nous allons exposer ici, dans ses grandes lignes et avec certaines simplifications, la spécificité du déroulement des réactions électrochimiques au contact d'électrodes semiconductrices, ainsi que les particularités de leur cinétique. Cette spécificité est déterminée avant tout par la double nature des porteurs de charge et par l'existence dans le semiconducteur d'une charge volumique.

Soit une réaction d'oxydoréduction intervenant au contact d'un semiconducteur



$$A + e^- = B \qquad (26.1)$$

Sa vitesse en sens cathodique, dans les conditions où l'on peut négliger le caractère diffus de la double couche dans l'électrolyte et ne tenir compte que de la chute du potentiel dans la couche de Helmholtz ψ_H, s'écrira

$$i_c = \overrightarrow{k} c'_A c'_e e^{-\frac{\alpha F \psi_H}{RT}}. \qquad (26.2)$$

La concentration superficielle des particules c'_A coïncidera ici avec la concentration volumique c_A. L'équation (26.2), à la différence des équations analogues valables pour les électrodes métalliques, comporte la concentration des électrons au voisinage de la surface de contact c'_e, car leur nombre dans la bande de conduction du semiconducteur est limité. La valeur de c'_e dépend de la différence de potentiel dans la zone de la charge volumique $\Delta\psi_{sc}$

$$c'_e = c_e e^{\frac{F \Delta\psi_{sc}}{RT}}. \qquad (26.3)$$

La substitution de c'_e tirée de (26.3) dans (26.2) donne

$$i_c = \overrightarrow{k} c_A c_e e^{-\frac{\alpha F \psi_H}{RT}} e^{\frac{F \Delta\psi_{sc}}{RT}} \qquad (26.4)$$

où c_e est la concentration des électrons lorsqu'on établit un courant i_c.

Pour la vitesse de la réaction à l'anode, on a

$$i_a = \overleftarrow{k} c_B e^{\frac{(1-\alpha) F \psi_H}{RT}}. \qquad (26.5)$$

La vitesse résultante du processus sera déterminée par la différence entre i_c et i_a *

$$i = i_c - i_a = \vec{k} c_A c_e e^{-\frac{\alpha F \psi_H}{RT}} e^{\frac{F \Delta \psi_{sc}}{RT}} - \overleftarrow{k} c_B e^{\frac{(1-\alpha) F \psi_H}{RT}}. \qquad (26.8)$$

Pour l'état d'équilibre, on a

$$i_c = i_a = i_{sc}^0 = \vec{k}\, c_{A(r)} c_{e(r)} e^{-\frac{\alpha F \psi_{H(r)}}{RT}} e^{\frac{F \Delta \psi_{sc(r)}}{RT}} = \overleftarrow{k} c_{B(r)} e^{\frac{(1-\alpha) F \psi_{H(r)}}{RT}}, \qquad (26.9)$$

et, par conséquent, on peut écrire au lieu de (26.8), en recourant au courant d'échange i_{sc}^0 au contact du semiconducteur:

$$i = i_{sc}^0 \left(\frac{c_A}{c_{A(r)}} \cdot \frac{c_e}{c_{e(r)}} e^{-\frac{\alpha F (\psi_H - \psi_{H(r)})}{RT}} e^{\frac{F (\Delta \psi_{sc} - \Delta \psi_{sc(r)})}{RT}} - \frac{c_B}{c_{B(r)}} e^{\frac{(1-\alpha) F (\psi_H - \psi_{H(r)})}{RT}} \right),$$

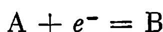
ou

$$i = i_{sc}^0 \left(\frac{c_A}{c_{A(r)}} \cdot \frac{c_e}{c_{e(r)}} e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} e^{\frac{F \Delta \Delta \psi_{sc}}{RT}} - \frac{c_B}{c_{B(r)}} e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right) \qquad (26.10)$$

si l'on admet, en conformité avec ce qui précède, que la différence des potentiels de Helmholtz est égale à la surtension:

$$\psi_H - \psi_{H(r)} = \eta.$$

Si le déroulement de la réaction



$$A + e^- = B$$

est limité par le stade électrochimique seulement, on aura

$$c_A = c_{A(r)}, \quad c_e = c_{e(r)} \quad \text{et} \quad c_B = c_{B(r)}$$

et (26.10) se simplifiera devenant

$$i = i_{sc}^0 \left(e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} e^{\frac{F \Delta \Delta \psi_{sc}}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right). \qquad (26.11)$$

---

* Dans le cas où la réaction à l'électrode met en jeu les porteurs de charge qui se trouvent dans la bande de valence, il faut écrire, au lieu de (26.2),

$$i_c = \vec{k} c_A e^{-\frac{\alpha F \psi_H}{RT}}, \qquad (26.6)$$

et, au lieu de (26.5),

$$i_a = \vec{k} c_B c_h e^{\frac{(1-\alpha) F \psi_H}{RT}} e^{-\frac{F \Delta \psi_{sc}}{RT}}, \qquad (26.7)$$

où c_h est la concentration des trous dans la bande de valence, c.-à-d. la concentration des vacances pour les électrons perdus par les particules B au cours de leur oxydation.

Avec un nombre considérable d'états superficiels — niveaux électroniques énergétiques apparaissant sur la surface du semiconducteur par suite du contact avec la solution et de l'adsorption sur cette surface de différentes particules — la majeure partie de la chute de potentiel semiconducteur-solution sera localisée en solution, dans la couche de Helmholtz, de sorte qu'au lieu de (26.11) on pourra écrire

$$i = i_{sc}^{0} \left(e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right), \tag{26.12}$$

ce qui est en accord avec les équations classiques de la cinétique électrochimique déduites auparavant pour les électrodes métalliques. Il est évident que les relations de ce genre seront aussi valables dans le cas d'une forte différence des potentiels Galvani semiconducteur-solution. Or, si la majeure partie de la chute de potentiel revient à la charge volumique du semiconducteur, c.-à-d. que si $|\Delta\Delta\psi_{sc}| \gg |\Delta\psi_{H}| = |\eta|$ et que η puisse être posée nulle, on obtiendra au lieu de (26.11)

$$i = i_{sc}^{0} \left(e^{\frac{F \Delta\Delta\psi_{sc}}{RT}} - 1 \right). \tag{26.13}$$

Il ressort de (26.11), (26.12) et (26.13) que le coefficient de transport déterminé à partir de la pente des courbes de polarisation peut varier considérablement suivant la répartition de la chute de potentiel dans la zone de contact semiconducteur-solution et suivant la concentration des états superficiels.

Il découle de l'équation (26.10) qu'en général à la surtension électrochimique peut se superposer la polarisation de concentration qui peut même devenir prépondérante. Pour les électrodes métalliques, ce phénomène peut être lié à lenteur de l'apport des particules A et de l'élimination des particules B (surtension de diffusion) ou à la lenteur de quelconques stades chimiques qui précèdent l'acte de transport de la charge ou succèdent à cet acte (surtension réactionnelle). Pour les électrodes semiconductrices, on doit compter, outre ces éventualités, avec leur analogie du côté du semiconducteur, à savoir la lenteur du transport des électrons ou des trous vers la zone de la réaction à l'électrode ou à partir de cette zone (surtension de diffusion) * et la lenteur de l'engendrement du couple électron-trou (phénomène analogue à la surtension réactionnelle)

$$eh = e + h \tag{26.14}$$

Dans le premier cas, on a $c_e \neq c_{e(r)}$ pour l'électrode considérée, et si $c_A = c_{A(r)}$ et $c_B = c_{B(r)}$, c.-à-d. que si la polarisation de con-

* Cette possibilité est réalisée le plus facilement pour les porteurs minoritaires de la charge, c.-à-d. les électrons dans un semiconducteur *p* et les trous dans un semiconducteur *n*.

centration est exclue dans la solution, on pourra écrire au lieu de (26.11) et compte tenu de (14.29):

$$i=i_{sc}^{0}\left[\left(1-\frac{1}{{}_{e}i_{l}}\right)e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}}e^{\frac{F\Delta\Delta\psi_{sc}}{RT}}-e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}}\right], \qquad (26.15)$$

où ${}_{e}i_{l}$ est le courant limite par rapport aux électrons dans le semiconducteur. Si la condition $|\Delta\Delta\psi_{sc}| \gg |\Delta\psi_{H}| = |\eta|$ est remplie, on pourra simplifier l'équation (26.15)

$$i=i_{sc}^{0}\left[\left(1-\frac{1}{{}_{e}i_{l}}\right)e^{\frac{F\Delta\Delta\psi_{sc}}{RT}}-1\right] \qquad (26.16)$$

ou, après la résolution par rapport à i,

$$i=i_{sc}^{0}\frac{e^{\frac{F\Delta\Delta\psi_{sc}}{RT}}-1}{1+\frac{i_{sc}^{0}}{{}_{e}i_{l}}e^{\frac{F\Delta\Delta\psi_{sc}}{RT}}}, \qquad (26.17)$$

ce qui correspond au contrôle par la diffusion de la réaction électronique par rapport aux porteurs de charge — les électrons — dans le semiconducteur. Pour $i_{sc} \ll {}_{e}i_{l}$, (26.17) devient l'équation (26.13)

$$i=i_{sc}^{0}\left(e^{\frac{F\Delta\Delta\psi_{sc}}{RT}}-1\right).$$

Il convient de noter en conclusion que les électrodes semiconductrices exercent un effet redresseur appréciable qui tient aussi bien à la différence considérable entre les vitesses des réactions directe et inverse qu'à l'épuisement des porteurs de charge lorsque le courant est maintenu dans un seul sens.

26.2. Eléments de chimitronique

La *chimitronique*, science d'une apparition très récente, a pour objet les systèmes électrochimiques susceptibles de jouer le rôle d'éléments individuels ou même de blocs dans des montages radioélectroniques et cybernétiques complexes. Des cellules électrochimiques relativement simples (ou leurs combinaisons) peuvent remplir les fonctions de diodes, capteurs de pression, intégrateurs, multiplicateurs, mémoires, etc. Un trait spécifipue des dispositifs chimitroniques réside dans le fait qu'ils sont particulièrement indiqués pour les mesures ou le contrôle des opérations qui s'effectuent à des fréquences relativement basses (le plus souvent inférieures à 1000 Hz) où les appareils électroniques ou ceux à base de semiconducteurs

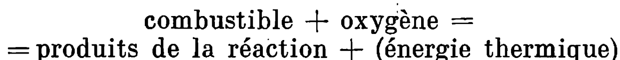
sont pratiquement inutilisables. Cette particularité des dispositifs chimitroniques tient au fait qu'à la différence des tubes radio et des semiconducteurs où le transport de charges est réalisé par les électrons et les trous, dans les appareils chimitroniques cette mission est accomplie par les ions, particules à masse et inertie beaucoup plus grandes et partant se déplaçant à une vitesse moindre. Une autre particularité des appareils chimitroniques réside dans le fait que le courant des particules chargées s'y prête à la régulation non seulement par application d'un champ électrique, comme c'est le cas des tubes radio et des semiconducteurs, mais aussi par transfert de masse, c.-à-d. en modifiant les conditions de diffusion et de convection. Cette propriété des appareils chimitroniques est à l'origine de leur polyvalence qui les distingue avantageusement des appareils électroniques et de ceux à semiconducteurs.

Enfin, une troisième particularité des dispositifs chimitroniques réside dans la nature du milieu où s'effectue la migration des porteurs de charge. On a utilisé jusqu'à présent dans les appareils chimitroniques une solution (aqueuse généralement) d'un électrolyte convenable (le plus souvent celle d'iodure de potassium additionnée d'une faible quantité d'iode). Pour autant que l'on sache, dans les tubes radio les électrons se déplacent dans le vide, et dans les semiconducteurs, par les interstices du réseau cristallin. Pourtant, ainsi qu'il a été récemment signalé par Lidorenko, qui a formulé les perspectives de la mise en pratique des appareils chimitroniques, on peut y utiliser comme milieu de travail les matières les plus variées.

26.3. Piles à combustible

On appelle *piles à combustible* (ou *générateurs électrochimiques d'énergie*) les dispositifs électrochimiques destinés à la transformation directe de l'énergie chimique contenue dans les systèmes combustible + oxydant en énergie électrique.

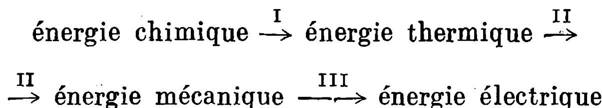
Le procédé le plus utilisé à l'heure actuelle pour mettre en valeur l'énergie chimique d'un combustible consiste à le brûler dans les foyers des chaudières à vapeur ou dans les cylindres des moteurs à combustion interne. L'énergie chimique du combustible se transforme alors en énergie thermique des produits de la réaction



$$\text{combustible} + \text{oxygène} = \\ = \text{produits de la réaction} + (\text{énergie thermique})$$

La raison d'être de tout moteur étant l'accomplissement d'un travail, le stade de transformation de l'énergie chimique en énergie thermique est suivi du stade de transformation de l'énergie thermique en énergie mécanique et ensuite, si besoin est, de l'énergie mécanique en énergie électrique. On réalise de la sorte la chaîne de trans-

formations d'énergie suivante:



$$\text{énergie chimique} \xrightarrow{\text{I}} \text{énergie thermique} \xrightarrow{\text{II}}$$

$$\xrightarrow{\text{II}} \text{énergie mécanique} \xrightarrow{\text{III}} \text{énergie électrique}$$

Tous ces trois stades de transformation d'énergie donnent lieu à quelques pertes. Or, si au Ier et au IIIe stade, ces pertes peuvent en principe être réduites à une valeur négligeable (cela ne tient qu'à la perfection technique des dispositifs concernés), le IIe stade est lié à des pertes qu'il est absolument impossible d'éviter par quelques perfectionnements techniques que ce soit. La cause en réside dans la nature particulière de la chaleur en tant que forme d'énergie.

Pour autant que l'on sache, la chaleur est l'énergie du mouvement chaotique des molécules. Sa transformation en énergie d'un déplacement orienté de corps macroscopiques (énergie mécanique) ou en énergie d'un courant orienté de corpuscules chargés (énergie électrique) n'est possible que si l'on dispose de deux réservoirs de chaleur: l'un ayant une température plus haute T_2 et l'autre une température plus basse T_1. Le taux de conversion de la chaleur $\overline{Q}$ en travail A dépend de la différence de ces températures et, dans les conditions les plus favorables, ne peut dépasser une valeur déterminée par le théorème de Carnot:

$$\frac{A}{\overline{Q}} \leqslant \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right), \qquad (26.18)$$

En réalité, le rendement (coefficient d'efficacité) des machines à vapeur est de 4 à 8 %, celui des puissantes usines thermoélectriques s'élève à 30 %, celui des puissants moteurs à combustion interne fonctionnant à poste fixe est compris entre 40 et 50 %. Il s'ensuit que dans les machines thermiques modernes 50 à 95 % de l'énergie chimique initiale du combustible sont perdus inutilement, la grande partie de ces pertes étant d'ailleurs absolument inévitable.

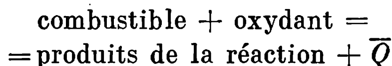
A la différence des machines thermiques, dans les piles à combustible l'énergie chimique se transforme directement, en sautant le stade thermique intermédiaire, en énergie électrique:



$$\text{énergie chimique} \rightarrow \text{énergie électrique}$$

De ce fait, les restrictions imposées par le deuxième principe de la thermodynamique se voient disparaître et l'on peut théoriquement atteindre un rendement voisin de 100 %.

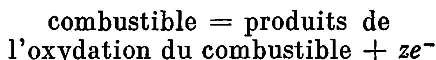
Dans une pile à combustible, la réaction chimique globale de combustion



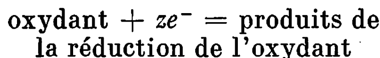
$$\text{combustible} + \text{oxydant} =$$
$$= \text{produits de la réaction} + \overline{Q}$$

se trouve divisée en deux réactions électrochimiques conjuguées, intervenant aux électrodes et mettant en jeu les électrons

à l'anode :


combustible = produits de
l'oxydation du combustible + ze^-

à la cathode :


oxydant + ze^- = produits de
la réduction de l'oxydant

Les électrons qui circulent dans le circuit extérieur de l'anode à la cathode peuvent fournir un travail utile. En d'autres termes, un passage chaotique des électrons entre les particules réagissantes, accompagné d'un dégagement de chaleur (combustion ordinaire), est remplacé par un passage ordonné qui s'effectue avec accomplissement d'un travail utile (combustion électrochimique).

Dans une pile à combustible, comme dans toute autre pile galvanique, on peut convertir en travail une quantité d'énergie correspondant à la variation de l'énergie libre (ou du potentiel thermodynamique isobare) du système qui est le siège de la réaction :

$$A_{\max} = zFE = -\Delta G. \qquad (26.19)$$

La valeur totale de la variation de la réserve d'énergie chimique dans le système qui est le siège de la réaction correspond alors à la variation d'enthalpie ou à l'effet thermique de la réaction :

$$\bar{Q} = -\Delta H. \qquad (26.20)$$

La différence entre ΔH et ΔG est ce qu'on appelle *énergie liée du système* ; au cours du fonctionnement d'une pile galvanique, elle peut être convertie en chaleur et non en travail :

$$\Delta H - \Delta G = T\Delta S. \qquad (26.21)$$

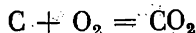
Le rendement thermodynamique d'une pile à combustible est déterminé (tout comme pour une machine thermique) par le rapport du travail qui peut être fourni par la pile à l'effet thermique de la réaction. On a alors

$$\frac{zFE}{\bar{Q}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}. \qquad (26.22)$$

Il ressort de l'équation (26.22) que le rendement thermodynamique de la pile à combustible dépend de la valeur et du signe de la variation d'entropie lors de la réaction. Il s'agit généralement d'une valeur peu élevée et le rendement est, en règle générale, voisin de l'unité (de 100%), pouvant d'ailleurs être tant inférieur que supérieur à l'unité. Dans ce dernier cas, non seulement toute la réserve d'énergie interne du système (— ΔH) se transforme en travail utile,

mais encore une certaine quantité de la chaleur absorbée par la pile et cédée par le milieu ambiant. Par contre, si $\Delta S < 0$, on aura un rendement inférieur à l'unité et la fraction correspondante de l'effet thermique, égale à $T\Delta S$, se perd par diffusion thermique.

Si la réaction met en jeu des gaz, leur contribution à la valeur totale d'entropie est généralement la plus grande, puisque l'état gazeux est le moins ordonné. De ce fait, lorsque les gaz sont dépensés au cours de la réaction, on peut s'attendre à ce que l'entropie du système accuse un décroissement et que le rendement théorique devienne inférieur à l'unité; par contre, si les produits gazeux se forment au cours de la réaction, l'entropie du système doit croître et le rendement sera supérieur à l'unité. C'est ainsi que la réaction de combustion du charbon, intervenant à la température de chambre,



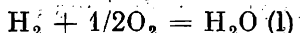
$$C + O_2 = CO_2$$

réaction pendant laquelle le nombre de moles de gaz ne change pas ($\Delta n = 0$), doit avoir un rendement théorique à peu près égal à l'unité pour une f.é.m. de 1,02 V. La réaction de combustion incomplète du charbon ($\Delta n = + 0,5$)



$$C + 1/2O_2 = CO$$

a dans les mêmes conditions un rendement égal à 1,25 et $E = 0,7$ V; pour la réaction intervenant dans une pile à combustible hydrogène-oxygène ($\Delta n = - 1,5$)



$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O \text{ (l)}$$

le rendement sera de 0,83 et $E = 1,23$ V.

Les caractéristiques de quelques-unes des réactions de combustion qui peuvent être mises à profit dans les piles à combustible sont données au *Tableau 51.*

Tableau 51

Caractéristiques de quelques-unes des réactions de combustion

Réaction	z	Δn	300°K		900°K	
			E, V	rendement	E, V	rendement
$C + O_2 = CO_2$	4	0	1,02	1,00	1,02	1,02
$2C + O_2 = 2CO$	4	+1	0,70	1,25	0,98	1,75
$2CO + O_2 = 2CO_2$	4	−1	1,33	0,91	1,06	0,72
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	8	0	1,04	1,00	1,04	1,00
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	4	−1	1,18	0,94	1,03	0,80

Le rendement pratique des piles à combustible existantes est nettement inférieur au rendement théorique (il se chiffre à 50 à 80 %), mais il dépasse tout de même considérablement le rendement des machines thermiques.

La principale particularité des piles à combustible réside dans leur aptitude à convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique avec un haut rendement. Il convient de préciser que cette particularité, de même que toutes les règles thermodynamiques exposées ci-dessus, concernent non seulement les piles à combustible mais aussi les sources chimiques de courant du type classique : les piles galvaniques et les accumulateurs. On y réalise également, comme il a été signalé plus haut, une transformation directe de l'énergie chimique de corps actifs en énergie électrique. Les piles à combustible diffèrent des éléments galvaniques classiques et des accumulateurs par le fait que dans celles-là les constituants de la réaction (combustible et oxydant) ne sont pas incorporés d'avance à la composition des électrodes mais sont amenés en continu vers les électrodes tout au long du fonctionnement de ces dernières. C'est pourquoi sont-elles capables de fonctionner sans interruption et aussi longtemps qu'on le veuille, tant que l'on assure l'alimentation en réactifs et l'évacuation des produits de la réaction. La faculté de fonctionner en continu constitue un deuxième caractère distinctif des piles à combustible.

Les piles à combustible présentent également certaines particularités moins importantes mais qui leur procurent néanmoins des avantages non négligeables dans plusieurs domaines d'applications. On notera notamment l'absence d'organes mobiles, la disponibilité constante, la haute efficacité dans une large gamme de charges, le fonctionnement silencieux et, pour certains types, l'inexistence de produits usés nocifs.

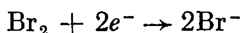
Iablotchkov fut le premier à formuler, dans les années quatre-vingts du siècle dernier, les avantages que peut fournir la combustion électrochimique sur la combustion chimique ordinaire. A cette même époque, on lui délivra le premier brevet d'invention pour une pile à combustible. Plus tard, l'idée des piles à combustible a été développée par Ostwald. Toutefois, les tentatives de mettre au point une pile à combustible apte aux utilisations pratiques se sont heurtées dès le début même à des difficultés considérables qui venaient tout d'abord de l'inertie électrochimique du charbon. Même aux températures de l'ordre de 1000 °C la vitesse de l'oxydation électrochimique du combustible solide reste trop basse. En outre, la pile à combustible solide perd rapidement son aptitude au service par suite de l'accumulation des cendres. Les piles à utilisation indirecte du combustible solide comme réducteur se sont montrées plus efficaces. Dans ces piles, les corps électrochimiquement actifs sont représentés par des systèmes d'oxydoréduction judicieusement choisis.

On peut notamment mettre à profit les réactions suivantes :
à l'électrode négative



$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$$

à l'électrode positive



$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$$

Les ions étain tétravalent qui en résultent sont réduits dans des appareils particuliers par du charbon, alors que les ions brome s'oxydent par l'oxygène de l'air et sont recyclés. Les piles de ce type (piles rédox) ne sont pas encore mises en pratique, mais les recherches dans ce domaine se poursuivent.

A l'heure actuelle, les tentatives d'utiliser directement le combustible solide dans les piles à combustible sont abandonnées et on met particulièrement l'accent sur l'utilisation des combustibles gazeux et liquides, doués d'une activité chimique plus grande et plus pratiques du point de vue technologique. Parmi les combustibles liquides, les plus prometteurs sont les alcools méthylique et éthylique, le formaldéhyde, l'hydrazine ; parmi les combustibles gazeux, l'éthylène, le butane, le propane et autres hydrocarbures gazeux, l'essence de pétrole à l'état gazeux, l'oxyde de carbone, l'hydrogène. La fonction d'oxydant est remplie dans la plupart des cas par l'oxygène (tel quel ou entrant dans la composition de l'air), mais à certaines fins spéciales on peut également utiliser d'autres oxydants, tels que le chlore, l'acide nitrique, etc.

La mise au point de piles à combustible capables de bien fonctionner constitue un problème technique délicat, dont la résolution n'est devenue possible qu'il y a 10 à 15 ans grâce aux progrès, tout récents de l'électrochimie. Les piles à combustible doivent satisfaire à un certain nombre d'exigences assez sévères et parfois contradictoires.

La principale exigence consiste à pouvoir assurer, durant un temps prolongé, des vitesses suffisamment élevées des réactions aux électrodes. En d'autres termes, les électrodes de la pile doivent présenter une haute activité électrochimique, c.-à-d. assurer des densités de courant élevées allant de pair avec une faible polarisation. Une autre exigence concerne l'électrolyte. Il doit avoir une haute conductibilité ionique et être stable, c.-à-d. que sa composition doit rester inchangée durant le fonctionnement de la pile, il ne doit donc pas entrer en réaction avec le combustible, l'oxydant ou les produits de la réaction. En même temps, l'électrolyte ne doit pas provoquer de corrosion des électrodes ni des autres éléments de la pile. Il y a aussi d'autres exigences présentées aux piles à combustible. Elles doivent notamment permettre une amenée continue et

régulière des corps actifs vers la surface utile des électrodes et l'évacuation des produits de la réaction hors des piles, elles doivent avoir des formes ramassées, une conception simple et des structures légères, assurer une durée de service suffisamment prolongée.

Rares sont les piles qui puissent cumuler toutes ces qualités. Aussi, malgré les études poussées entreprises dans plusieurs pays, ne dispose-t-on actuellement que d'un petit nombre de modèles de piles à combustible qui puissent être utilisées dans la pratique.

Une activité électrochimique élevée des électrodes faisant partie des piles à combustible est assurée par différents procédés : élévation de température, mise en œuvre de catalyseurs, utilisation d'électrodes à large surface, etc. Une élévation considérable de la température (jusqu'à 400 à 900 °C et au-dessus) est généralement pratiquée dans les cas où l'on utilise comme combustible les corps inactifs du point de vue électrochimique, notamment les hydrocarbures gazeux et l'oxyde de carbone. Les piles combustibles de ce genre sont appelées *piles à haute température*. On utilise comme électrolyte dans les piles à haute température soit les carbonates fondus (ou les hydroxydes de métaux fondus), soit des électrolytes solides qui possèdent, aux températures élevées, une conductibilité ionique suffisante. La vertu de ces piles à combustible consiste dans la possibilité d'utiliser des combustibles peu actifs et passablement souillés par des impuretés, ainsi que dans une intensité considérable du processus. Leur inconvénient réside dans la complexité du fonctionnement aux températures élevées, la difficulté de la sélection de matériaux stables, la forte absorption d'énergie pour le chauffage et la compensation des pertes thermiques.

Il existe des piles fonctionnant à des températures modérément accrues (de l'ordre de 180 à 250 °C) avec des électrolytes aqueux sous une pression comprise entre 5 et 50 atm, ce sont ce qu'on appelle *piles de moyenne température*. Parmi elles, on notera tout d'abord la pile hydrogène-oxygène de Bacon, dans laquelle on utilise un électrolyte alcalin et des électrodes de nickel poreuses. Les piles de moyenne température avec de l'acide phosphorique concentré en tant qu'électrolyte peuvent vraisemblablement être affectées à la combustion électrochimique de combustibles hydrocarbonés gazeux.

On attache aujourd'hui un grand intérêt aux *piles de basse température*, qui fonctionnent aux températures inférieures à 100 °C. Ces piles sont d'une conception plus simple et elles sont plus pratiques du point de vue utilisation que les piles de haute et de moyenne température. Pour assurer les vitesses élevées des réactions aux électrodes, on utilise, dans les piles de basse température, des catalyseurs à activité maximale. Pourtant en raison d'une grande sensibilité de ces catalyseurs aux impuretés, on ne peut utiliser

comme combustible et oxydant que des corps à taux de pureté suffisant.

Les modèles modernes de piles hydrogène-oxygène de basse température sont caractérisés par une densité de courant allant jusqu'à 300 mA/cm^2 et une puissance unitaire s'élevant à 200 W/kg. Les caractéristiques correspondantes des piles marchant au combustible liquide (alcool) sont inférieures d'un ordre à peu près.

Dans les piles hydrogène-oxygène de basse température on fait largement usage de ce qu'on appelle *électrodes à diffusion de gaz*. Elles se présentent sous la forme de plaques métalliques poreuses (le plus souvent en nickel), constituées de deux couches. Sur le côté frontal de l'électrode, orienté vers l'électrode de signe contraire et baigné par l'électrolyte, se trouve une couche mince et finement poreuse, *celle d'arrêt*, alors que sur le côté arrière, vers lequel est amené le gaz, est disposée une *couche de travail*, plus épaisse et parsemée de gros pores.

Une telle conception des électrodes, mise en œuvre pour la première fois par Bacon, assure une grande surface de contact gaz-électrolyte et garantit leur contact étroit. La surface de contact des phases se trouve alors au voisinage immédiat de la surface de la phase solide qui est, au fond, le siège de la réaction électrochimique. Le passage du gaz à travers l'électrode est empêché par la pression capillaire du liquide dans les fins pores de la couche d'arrêt. On obtient par là la mise en œuvre de la totalité du gaz combustible et de l'oxygène.

Dans la couche de travail de l'électrode on introduit un catalyseur. Pour l'électrode à hydrogène on utilise comme catalyseur une *éponge de nickel* (nickel de Raney) résultant de l'attaque d'un alliage Ni-Al par un alcali. Le nickel qui reste après l'attaque et qui possède un réseau cristallin déformé et une surface fortement développée, atteignant 100 m^2/g, est un catalyseur très actif de l'ionisation de l'hydrogène. Il a été utilisé pour la première fois dans les piles à combustible de Justi. L'électrode à oxygène contient normalement de l'agent qui catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène, produit primaire de la réduction cathodique de l'oxygène dans une solution alcaline.

Les électrodes poreuses sont le siège de phénomènes complexes et interdépendants. Ils peuvent être présentés schématiquement de la manière suivante. Le gaz, tout en pénétrant par les pores libres de liquide dans l'intérieur de la couche de travail de l'électrode, se dissout dans le film d'électrolyte recouvrant la surface intérieure des pores et, en passant ensuite par diffusion à travers ce film vers la surface du métal, est adsorbé par cette surface. Il se produit ensuite une ionisation du gaz adsorbé, c.-à-d. qu'il y a réaction électrochimique proprement dite, accompagnée d'une génération d'énergie électrique. Les produits de la réaction à l'électrode passent par dif-

fusion suivant le film d'électrolyte à partir de la couche de travail de l'électrode dans l'espace interélectrode de la pile.

Les caractéristiques électrochimiques directement mesurées des électrodes poreuses (leurs caractéristiques microcinétiques) sont déterminées par la superposition des phénomènes décrits plus hauts, liés aussi bien à la nature de la réaction d'électrode élémentaire (microcinétique) qu'aux phénomènes de transfert de masse et d'électricité à l'intérieur des pores de l'électrode (macrofacteurs). La combinaison des micro et macrofacteurs conduit à ce que l'intensité de la décharge est répartie d'une façon irrégulière sur la surface intérieure de l'électrode poreuse. Une intensité maximale est normalement observée du côté frontal de l'électrode où le courant pénètre plus facilement à travers l'électrolyte contenu dans les pores. Quand on va vers l'intérieur de l'électrode, l'intensité du processus décroît progressivement. C'est pourquoi, pour assurer un fonctionnement efficace des électrodes poreuses à diffusion de gaz, il faut non seulement un catalyseur très actif mais aussi un choix judicieux de la structure poreuse de l'électrode, garantissant les conditions optimales pour le transport des substances réagissantes vers la surface intérieure.

Outre les électrodes poreuses de nickel, dans certains types des piles à combustible de basse température on utilise des électrodes de charbon activées par de faibles additions de métaux de la mine du platine (tel est le cas des piles de Kordech). Dans les électrodes de charbon, la séparation nécessaire du gaz d'avec le liquide dans la zone de la couche de travail est obtenue par une hydrophobisation partielle de la matière carbonée.

Toutes les piles à combustible hydrogène-oxygène qui utilisent un électrolyte liquide fonctionnent presque exclusivement aux solutions d'alcalis. Ces électrolytes présentent certains inconvénients. Tout d'abord, une insufflation de l'air provoque leur carbonisage. En outre, le potentiel de l'électrode positive, même dans le cas où le courant n'est pas extrait de la pile, se trouve être inférieur au potentiel réversible de l'électrode à oxygène dans des conditions données. Cela s'explique par le fait que la réduction de l'oxygène en solutions alcalines peut conduire au peroxyde d'hydrogène et non à l'eau, avec décroissement correspondant du potentiel d'électrode et réduction du nombre d'électrons intervenant dans la réaction. La matière de l'électrode doit donc exercer une activité catalytique vis-à-vis de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Les électrolytes acides sont dénués de ces inconvénients, mais leur mise en œuvre nécessite la sélection de telles matières formant électrode qui soient douées d'une résistance suffisante à la corrosion. Jusqu'à présent, les meilleurs résultats sont obtenus avec la mise au point de piles à combustible acides munies de membranes échan-

geuses d'ions. Dans les piles de ce type on utilise comme électrodes des toiles fines en argent (pour l'électrode à oxygène), en platine ou en palladium (pour l'électrode à hydrogène), et comme électrolyte, un film mince d'une résine échangeuse d'ions, la circulation du courant dans laquelle est pratiquement assurée par une seule espèce ionique.

Les problèmes relatifs aux piles à combustible ont des points communs avec ceux d'utilisation de l'énergie chimique des produits secondaires des réactions chimiques et électrochimiques avec conversion de cette énergie en énergie électrique. C'est ainsi qu'on peut obtenir de l'énergie électrique en décomposant l'amalgame de sodium, produit intermédiaire du procédé de préparation du chlore et de la soude caustique dans les cellules à cathode de mercure (à cathode circulante). On peut en principe réaliser un certain nombre d'autres transformations chimiques sous forme de processus électrochimiques fournissant de l'énergie électrique à titre de produit secondaire.

Enfin, on peut s'attendre, à l'avenir il est vrai, à la mise en œuvre de piles à combustible en combinaison avec des agents biochimiques en vue d'une utilisation rationnelle des déchets organiques ainsi que des détritus de la flore et de la faune aquatiques que les mers et les océans laissent en quantités énormes sur les rivages. Dans les piles à combustible biochimiques de ce genre, l'oxydation du substrat organique se produit sous l'action soit d'enzymes, soit de cultures de microorganismes convenables. On a déjà trouvé plusieurs enzymes et établi que le mécanisme de leur action peut être tant direct qu'indirect. En cas de mécanisme direct, le combustible et les enzymes (ou les microorganismes qui en sécrètent) doivent se trouver en contact immédiat avec le pôle négatif de la pile — à combustible. En cas de mécanisme indirect, l'action que produisent les bactéries consiste à dégager l'hydrogène qui arrive ensuite à l'électrode pour y être oxydé en fournissant de l'eau. Parmi les bactéries capables de servir dans les piles à combustible biochimiques se classent notamment *Pseudomonas methanica.* Pour leur activité vitale elles utilisent le carbone du méthane ou de l'alcool méthylique avec dégagement simultané de l'hydrogène. En présence de ces microorganismes, il peut y avoir tant une activation directe qu'indirecte du combustible organique. Un potentiel un peu plus élevé est observé dans le premier cas, vraisemblablement du fait que l'hydrogène dégagé est de l'hydrogène atomique.

Les recherches scientifiques et techniques poussées visant à mettre au point des piles à combustible efficaces, recherches entreprises dans de nombreux pays du monde, ouvrent des perspectives réelles pour leur utilisation dans des branches variées de la technique. Les principaux domaines d'application des piles à combustible sont aujourd'hui l'alimentation en courant des moyens de communication

(surtout dans des appareils militaires) et de l'appareillage de bord (dans les satellites artificiels). On peut s'attendre dans l'immédiat à une large application des piles à combustible comme source d'énergie pour les moyens de transport (électromobiles, locomotives électriques et autres moyens de transport qui ne polluent pas l'air par des produits de combustion nocifs), pour l'accumulation de l'énergie fournie par les machines éoliennes, etc. La substitution des piles à combustible aux turbogénérateurs dans les usines électriques à poste fixe reste actuellement problématique à cause de leur efficacité insuffisante lors de l'utilisation des combustibles classiques et en raison de la faible longévité des piles qui existent à l'heure actuelle.

OUVRAGES À CONSULTER

1. Manuels

ИЗГАРЫШЕВ Н. А., ГОРБАЧЕВ С. В. Курс теоретической электрохимии (Cours d'électrochimie théorique). Госхимиздат, Москва, 1951.

ИЗМАЙЛОВ Н. А. Электрохимия растворов (Electrochimie des solutions). Химия, Москва, 1966.

КИСТЯКОВСКИЙ В. А. Электрохимия (Electrochimie). СПб, 1912.

ЛЕВИН А. И. Теоретические основы электрохимии (Fondements théoriques de l'électrochimie). Металлургия, Москва, 1972.

СТЕНДЕР В. В. Прикладная электрохимия (Electrochimie appliquée). Изд-во Харьковского ун-та, 1961.

ФЕДОТЬЕВ Н. П., АЛАБЫШЕВ А. В., РОТИНЯН А. Л., ВЯЧЕСЛАВОВ П. М., ЖИВОТИНСКИЙ П. Б., ГАЛЬНБЕК А. А. Прикладная электрохимия (Electrochimie appliquée). Химия, Москва, 1967.

BOCKRIS J. O'M., REDDY A. K. N. Modern Electrochemistry, V. 1-2 Plenum Press, New York, 1970.

DAVIES C. W. Electrochemistry. London, 1967.

The Encyclopedia of Electrochemistry. Reinhold Publishing Corp., New York, 1964.

GLASSTONE S. An Introduction to Electrochemistry. Princeton, N. Y., 1942.

KORTÜM G. Lehrbuch der Elektrochemie. Verlag Chemie GmbH., Weinheim, 1966.

KORYTA J., DVOŘAK J., BOHAČKOVA V. Electrochemistry, Methuen, 1972.

POTTER E. C. Electrochemistry. Principles and Applications. Cleaver-Hume Press Ltd., London, 1956.

ROBBINS J. Ions in Solution. Clarendon Press, Oxford, 1972.

2. Monographies, études générales

АКИМОВ Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов (Théorie et méthodes d'étude de la corrosion des métaux). Изд-во АН СССР, Москва, 1959.

АНТРОПОВ Л. И. Приведенная или φ-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций (Echelle réduite ou échelle φ des potentiels et son application à l'étude de la cinétique des réactions électrochimiques). Знание, Ленинград, 1965.

БАЙМАКОВ Ю. В., ВЕТЮКОВ М. М. Электролиз расплавленных солей (Electrolyse des sels fondus). Металлургия, Москва, 1965.

ВАГРАМЯН А. Т., СОЛОВЬЕВА З. А. Методы исследования электроосаждения металлов (Méthodes d'étude de l'électrodéposition des métaux). Изд-во АН СССР, Москва, 1960.

ДАМАСКИН Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций (Principes des méthodes modernes d'étude des réactions électrochimiques). Изд-во МГУ, 1965.

ДЕЛИМАРСКИЙ Ю. К., МАРКОВ Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей (Electrochimie des sels fondus). Металлургиздат, Москва, 1960.

КРЮКОВА Т. А., СИНЯКОВА С. И., АРЕФЬЕВА Г. В. Полярографический анализ (Analyse polarographique). Госхимиздат, Москва, 1959.

ЛАЙНЕР В. И., КУДРЯВЦЕВ Н. Т. Основы гальваностегии (Principes du formage électrolytique). Металлургиздат, Москва, ч. I, 1953, ч. II, 1957.

МЯМЛИН В. А., ПЛЕКСОВ Ю. В. Электрохимия полупроводников (Electrochimie des semiconducteurs). Наука, Москва, 1965.

САМОЙЛОВ О. Я. Структура водных растворов электролитов (Structure des solutions aqueuses d'électrolytes). Изд-во АН СССР, Москва, 1957.

ТОМАШОВ Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов (Théorie de la corrosion et de la protection des métaux). Изд-во АН СССР, Москва, 1959.

ФРУМКИН А. Н., БАГОЦКИЙ В. С., ИОФА З. А., КАБАНОВ Б. Н. Кинетика электродных процессов (Cinétique des phénomènes aux électrodes). Изд-во МГУ, 1952.

Труды II-ой Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии (Œuvres de la IIe Conférence de l'électrochimie théorique et appliquée de l'U.R.S.S.). Изд-во АН УССР, Киев, 1949.

Труды III-го совещания по электрохимии (Œuvres de la IIIe Conférence de l'électrochimie). Изд-во АН СССР, Москва, 1953.

Труды IV-го совещания по электрохимии (Œuvres de la IVe Conférence de l'électrochimie). Изд-во АН СССР, Москва, 1959.

Успехи электрохимии органических соединений. Сб. статей (Progrès de l'électrochimie des composés organiques. Recueil). Наука, Москва, 1966.

Итоги науки. Электрохимия, вып. 1-6 (Les bilans de la science. Electrochimie, fasc. 1-6). ВИНИТИ, Москва, 1960-1971.

ALLEN M. J. Organic Electrode Processes. Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.

ANTROPOV L. I. Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals. Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, 1960.

BARTOSZEWICZ R., MIECZNIKOWSKA-STOLARCZYK W., OPRZADEK B. Metody redukcji zwiazkow organicznych. Warszawa, 1956.

BROCKMAN C. F. Electro-organic Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1926.

CONWAY B. E. Electrochemical Data. Elsevier Publishing Co., 1952.

CONWAY B. E. Theory and Principles of Electrode Processes. The Ronald Press Co., New York, 1965.

DELAHAY P. New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience Publishers, New York, 1954.

DELAHAY P. Double Layer and Electrode Kinetics. Interscience Publishers, New York, 1965.

FISCHER H. Electrolytische Abscheidung und Electrokristallisation von Metallen. Springer Verlag, 1954.

GILEADI E. (Ed.). Electrosorption. Plenum Press, 1967.

GREENE N. D. Experimental Electrode Kinetics. Rensselaer Polytechn. Inst., 1965.

HARNED H. S., OWEN B. B. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. Reinhold Publishing Corp., New York, 1957.

HEYROVSKÝ J. Polarographie. Wien, 1941.

HEYROVSKÝ J., KŮTA J. Základy polarografie. Praha, 1962.

IVES D. J. G., JANZ G. J. (Eds.). Reference Electrodes. Theory and Practice. Academic Press, New York, 1961.

LATIMER W. M. Oxidation States of Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions. New York, 1952.

MANTELL C. L. Electrochemical Engineering. McGraw Hill Book Co., New York, 1960.

POURBAIX M. Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Bruxelles, 1963.

POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars, Paris, 1963.

POURBAIX M. Atlas of Potential-pH Diagrams. Pergamon Press, New York, 1962.

ROBINSON R. A., STOKES R. H. Electrolyte Solutions. Academic Press, New York, 1959.

VETTER K. J. Electrochemische Kinetik. Springer Verlag, 1961.

INDEX DES AUTEURS

INDEX DES MATIÈRES

À NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et présentation, ainsi que toute autre suggestion.

Ecrire à l'adresse: 1er Rijski péréoulok, 2, Moscou, I-278, U.R.S.S.

Imprimé en Union Soviétique

LES RÉACTIONS CLASSÉES PAR AUTEURS EN CHIMIE ORGANIQUE

par K. Vatsouro et G. Michtchenko

530 pages 11 × 17,5 cm. Reliure pelliculée

L'aide-mémoire mis au point par K. Vatsouro et G. Michtchenko, candidats ès sciences chimiques, comporte des descriptions de 880 réactions classées par auteurs, utilisables comme des méthodes de synthèse, et constitue un ouvrage le plus complet parmi les éditions de ce type existantes actuellement.

Cet ouvrage est destiné aux spécialistes travaillant dans le domaine de la chimie organique et peut également être utile aux étudiants et aux boursiers de thèse des instituts chimiques.